

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA

Ingegneria dei Materiali

Ciclo XXI

Settore scientifico disciplinare di afferenza: ING-IND/22

**Materiali ceramici per edilizia con funzionalità
fotocatalitica**

Presentata da:

David Maria Tobaldi

Coordinatore e Relatore

Prof. Ing. Giorgio Timellini

Correlatore

Dott.ssa Antonella Tucci

Esame finale anno 2009

ὦ ξεῖν', ἀγγέλλειν Λακεδαιμονίοις ὅτι τῇδε
κείμεθα τοῖς κείνων ῥήμασι πειθόμενοι

Ἡρόδοτος,
ΙΣΤΟΡΙΩΝ Η, 228

*Straniero, annuncia agli Spartani che qui giacciamo,
obbedendo alle loro leggi*

Erodoto,
Storie, VII, 228

Indice

ABSTRACT	V
RIASSUNTO	VII
CAPITOLO 1	
LA FOTOCATALISI	1
1.1 Definizione	3
1.1.1 Caratteristiche ottimali di un fotocatalizzatore.....	7
1.2 Idrofilia fotoindotta	8
1.3 Possibili applicazioni.....	9
Riferimenti bibliografici.....	11
CAPITOLO 2	
IL BLOSSIDO DI TITANIO	15
2.1 Il biossido di titanio.....	17
2.1.1 Metodi di sintesi.....	19
2.2 Anatasio drogato.....	20
2.2.1 Drogaggio con ioni dei metalli di transizione	21
2.2.2 Drogaggio con alluminio e silicio	22
2.2.3 Drogaggio con ioni delle terre rare.....	22
2.2.4 Drogaggio con anioni	23
2.3 Rutile come fotocatalizzatore.....	24
Riferimenti bibliografici.....	25
CAPITOLO 3	
NORME E METODI PER LA MISURA DELLA FOTOATTIVITÀ	33
3.1 Introduzione	35
3.2 La normativa in Italia.....	36
3.3 Prove di fotoattività	37
3.3.1 Prove di fotoattività in fase liquida	37
3.3.2 Prove di fotoattività in fase gassosa	40
Riferimenti bibliografici.....	42

CAPITOLO 4**CARATTERIZZAZIONE DELLE MATERIE PRIME E
PREPARAZIONE DEI CAMPIONI CON BIOSSIDO DI TITANIO43**

4.1	Introduzione	45
4.2	Materiali e loro caratterizzazione	46
4.2.1	Materie prime ceramiche	46
4.2.2	Polveri di biossido di titanio	48
4.2.3	Nanosospensione di biossido di titanio.....	51
4.3	Preparazione dei campioni ceramici fotocatalitici.....	52
	Riferimenti bibliografici	54

CAPITOLO 5**BIOSSIDO DI TITANIO COME FOTOCATALIZZATORE55**

5.1	Introduzione	57
5.2	Attività fotocatalitica del biossido di titanio.....	57
5.3	Attività fotocatalitica dei campioni ceramici con biossido di titanio addizionato a tutta massa.....	59
5.4	Attività fotocatalitica dei campioni ceramici con strato superficiale contenente biossido di titanio	63
5.5	Composizione mineralogica dei campioni	67
5.6	Analisi microstrutturale.....	69
5.7	Discussione dei risultati.....	71
5.8	Conclusioni	75
	Riferimenti bibliografici	76

CAPITOLO 6**BIOSSIDO DI TITANIO DROGATO CON SILICE: PREPARAZIONE E
CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI..... 79**

6.1	Introduzione	81
6.2	Materiali e loro caratterizzazione	81
6.2.1	Polveri di biossido di titanio drogate con silice	81
6.2.2	Strategia di raffinamento	84
6.3	Preparazione dei campioni ceramici fotocatalitici.....	86
	Riferimenti bibliografici	88

CAPITOLO 7**BIOSSIDO DI TITANIO DROGATO CON SILICE COME FOTOCATALIZZATORE89****7.1 Introduzione 91****7.2 Polveri drogate trattate termicamente con ciclo lento 92**

7.2.1 Variazioni della composizione di fase del biossido di titanio drogato 92

7.2.2 Parametri di cella unitaria e distorsione del sito ottaedrico 95

7.2.3 Variazioni della dimensione media dei cristalliti 107

7.2.4 Fotoattività delle polveri 111

7.3 Polveri drogate trattate termicamente con ciclo rapido 117

7.3.1 Variazioni della composizione di fase del biossido di titanio drogato 117

7.3.2 Parametri di cella unitaria e distorsione del sito ottaedrico 119

7.3.3 Variazioni della dimensione media dei cristalliti 135

7.3.4 Fotoattività delle polveri 137

7.4 Attività fotocatalitica dei campioni ceramici con strato superficiale contenente **$\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ 138**

7.4.1 Miscela titania-silica in sospensione con acqua e argilla aggiunta in superficie.. 138

7.4.2 Miscela titania-silica in sospensione acquosa aggiunta in superficie 139

7.4.3 Composizione mineralogica ed analisi microstrutturale della superficie dei campioni 142

7.4.4 Attività fotocatalitica dei campioni ceramici con strato superficiale contenente $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$: conclusioni 147

Riferimenti bibliografici..... 150

CAPITOLO 8**CONCLUSIONI153****8.1 Conclusioni 155****APPENDICE161**

ABSTRACT

This thesis was aimed at the study and application of titanium dioxide photocatalytic activity on ceramic materials. As a matter of fact, photocatalysis is a very promising method to face most of the problems connected with the increasing environmental pollution. Furthermore, titanium dioxide, in its anatase crystallographic phase, is one of the most investigated photocatalytic material and results to be perfectly compatible with silicate body mixes.

That goal was pursued by two different strategies:

1. the addition to a body mix used for heavy clay products of several titania powders, with different mean crystallite size, surface area, morphology and anatase/rutile ratio and a titania nanosuspension as well. The titania addition followed two procedures: bulk and spray addition over the ceramic samples surface. Titania was added in two different percentages: 2.5 and 7.5 wt.% in both of the methods. The ceramic samples were then fired at three maximum temperatures: 900, 950 and 1000 °C.

Afterwards, the photocatalytic activity of the prepared ceramic samples was evaluated by following the degradation of an organic compound in aqueous medium, under UV radiation. The influence of titania morphological characteristics on the photoactivity of the fired materials was studied by means of XRD and SEM observations.

The ceramic samples, sprayed with a slip containing 7.5 wt.% of titania powder and fired at 900 °C, have the best photoactivity, with a complete photo-decomposition of the organic compound. At 1000 °C no sample acted as a photocatalyst due to the anatase-to-rutile phase transformation and to the reaction between titania and calcium and iron oxides in the raw materials.

2. The second one foresaw the synthesis of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ solid solutions, using the following stoichiometry: $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ where $x = 0, 0.1, 0.3$ and 0.5 atoms per formula unit (apfu). The mixtures were then fired following two thermal cycles, each with three maximum temperatures.

The effect of SiO_2 addition into the TiO_2 crystal structure and, consequently, on its photocatalytic activity when fired at high temperature, was thoroughly investigated by means of XRD, XPS, FE-SEM, TEM and BET analysis. The

photoactivity of the prepared powders was assessed both in gas and liquid phase.

Subsequently, the $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ solid solutions, previously fired at 900 °C, were sprayed over the ceramic samples surface in the percentage of 7.5 wt.%. The prepared ceramic samples were fired at 900 and 1000 °C.

The photocatalytic activity of the ceramic samples was evaluated in liquid phase. Unfortunately, that samples did not show any appreciable photoactivity. In fact, samples fired at 900 °C showed a pretty low photoactivity, while the one fired at 1000 °C showed no photoactivity at all. This was explained by the excessive coarsening of titania particles.

To summarise, titania particle size, more than its crystalline phase, seems to have a relevant role in the photocatalytic activity of the ceramic samples.

RIASSUNTO

Il presente lavoro di tesi è stato finalizzato alla possibilità o meno di applicare il biossido di titanio e, di riflesso la sua proprietà fotocatalitica, a materiali ceramici utilizzati come componenti per edilizia. La fotocatalisi, infatti, è uno dei più promettenti metodi in grado di decomporre rapidamente gli inquinanti presenti nell'ambiente. Il biossido di titanio, in particolare nella sua forma cristallina di anatasio, sembra essere il fotocatalizzatore ideale ed è, fra l'altro, perfettamente compatibile con i materiali ceramici a base silicatica.

Si è tentato di raggiungere tale scopo attraverso due differenti strategie:

1. *funzionalizzazione con TiO_2*

Ai materiali ceramici sono state applicate delle polveri commerciali di biossido di titanio, diverse fra loro per forma e dimensione delle particelle, superficie specifica e rapporto anatasio/rutilo, ed una nanosospensione di TiO_2 . Le polveri di titania sono state aggiunte e a tutta massa e per mezzo della tecnica della spraying, sulla superficie dei campioni in verde. La nanosospensione è stata spruzzata sulla superficie dei campioni in verde.

I campioni ceramici così preparati sono stati sinterizzati in un forno muffolato da laboratorio, raggiungendo tre temperature massime: 900, 950 e 1000 °C. Le caratteristiche mineralogiche delle polveri e dei campioni ceramici cui queste sono state applicate, sono state investigate tramite diffrazione dei raggi X e la loro microstruttura per mezzo di microscopia elettronica a scansione (SEM). Ne è stata, infine, testata la fotoattività in fase liquida in un reattore appositamente costruito. I campioni cui la titania è stata addizionata tramite spraying e sinterizzati a 900 °C hanno mostrato le migliori performance come fotocatalizzatori.

2. *Funzionalizzazione con $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$*

Il biossido di titanio è stato drogato con silice, secondo la seguente stechiometria: $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$, con $x = 0, 0,1, 0,3$ e $0,5$ atomi per unità di formula (apuf). Le polveri drogate sono state trattate termicamente secondo due diversi cicli termici e sono state caratterizzate tramite diffrazione dei raggi X: i dati di diffrazione sono state oggetto di raffinamento strutturale tramite metodo Rietveld. Le loro caratteristiche microstrutturali sono state studiate tramite

FESEM e TEM; la composizione chimica dello strato superficiale è stata esaminata per mezzo di analisi XPS. In seguito, la loro fotoattività è stata testata sia in ambiente gassoso, sia in ambiente liquido.

Successivamente, le soluzioni solide $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, precedentemente trattate termicamente, sono state applicate per mezzo della tecnica dello spraying, sulla superficie dei campioni ceramici in verde. Tali campioni sono stati poi sinterizzati a 900 e 1000 °C.

L'attività fotocatalitica dei campioni così preparati è stata testata in fase liquida. I campioni sinterizzati a 900 °C non hanno mostrato un'accettabile fotoattività, mentre nessuno dei campioni sinterizzati a 1000 °C si è comportato da fotocatalizzatore, a causa dell'eccessivo ingrossamento delle particelle di titania.

CAPITOLO 1

LA FOTOCATALISI

1.1 Definizione

La fotocatalisi è il fenomeno nel quale una sostanza, il fotocatalizzatore, modifica la velocità di una reazione chimica attraverso l'azione della luce.

Questo fenomeno è stato scoperto nel 1972 da Fujishima e Honda, i quali si erano prefissi di scindere l'acqua tramite l'azione della luce solare (fotoelettrolisi), in analogia a quanto fanno le piante con la fotosintesi. A tale scopo, hanno costruito un circuito elettrochimico costituito da due elettrodi immersi in acqua: un cristallo singolo di TiO_2 ed un contro-elettrodo di Pt. Dopo aver illuminato la superficie dell'elettrodo di TiO_2 con una radiazione di lunghezza d'onda inferiore a 415 nm, hanno notato il fluire di corrente dal contro-elettrodo di platino all'elettrodo di TiO_2 attraverso un circuito esterno. Dalla direzione del flusso di corrente, hanno dedotto che la reazione di ossidazione avviene all'elettrodo di TiO_2 , quella di riduzione al contro-elettrodo di platino [1]. Quindi, secondo l'esperimento condotto da Fujishima e Honda, l'acqua può essere divisa in ossigeno e idrogeno utilizzando luce UV-visibile e senza applicare un voltaggio esterno:



La reazione generale è:



Il meccanismo della fotocatalisi è del tutto simile: sfrutta l'energia solare per rendere attivi i fotocatalizzatori. Questi, qualora illuminati da luce avente appropriata lunghezza d'onda, inducono la formazione di reagenti fortemente ossidanti in grado di decomporre le sostanze organiche ed inorganiche presenti. La fotocatalisi è, in sostanza, un acceleratore dei processi di ossidazione già attivi in natura [2]. E le sostanze che modificano la velocità di una reazione chimica, attraverso l'azione della luce, sono i semiconduttori.

Per definizione, un semiconduttore è un materiale con una struttura a bande caratterizzata da una banda di valenza (VB) quasi piena, separata dalla banda di conduzione (CB), quasi vuota. Nei semiconduttori, la differenza di energia

fra la banda di valenza e la banda di conduzione è detta intervallo di energia proibita (E_g) ed il suo valore è considerato essere, approssimativamente, inferiore od uguale a 4 eV (Fig. 1.1). Essendo in un semiconduttore l'intervallo di energia proibita abbastanza piccolo, un gran numero di elettroni può essere eccitato termicamente dalla banda di valenza a quella di conduzione. La differenza fra un isolante ed un semiconduttore è proprio nel valore dell'intervallo di energia proibita, che nell'isolante è: $E_g = 4-10$ eV [3]. Un semiconduttore presenta, quindi, conducibilità intermedia fra un isolante ed un conduttore [4].

Quando un semiconduttore è colpito da fotoni aventi energia $h\nu$ maggiore del suo E_g (l'energia minima che la luce deve possedere per rendere il materiale elettricamente conduttivo) [5], un elettrone (e^-) è in grado di migrare dalla banda di valenza alla banda di conduzione, generando una vacanza elettronica, o lacuna (h^+), al limite superiore della banda di valenza [6]. I componenti della coppia fotogenerata (e^-h^+) sono in grado, rispettivamente, di ridurre ed ossidare una sostanza adsorbita sulla superficie del fotocatalizzatore (Fig. 1.2) [6]. Se il semiconduttore è a contatto con acqua, le lacune (h^+) possono produrre radicali ossidrilici (OH^\bullet), mentre gli elettroni (e^-) fotogenerati sono abbastanza riducenti da produrre dall'ossigeno, l'anione superossido (O_2^-). Queste due specie, fortemente reattive, sono in grado di decomporre le sostanze adsorbite [2,6,7].

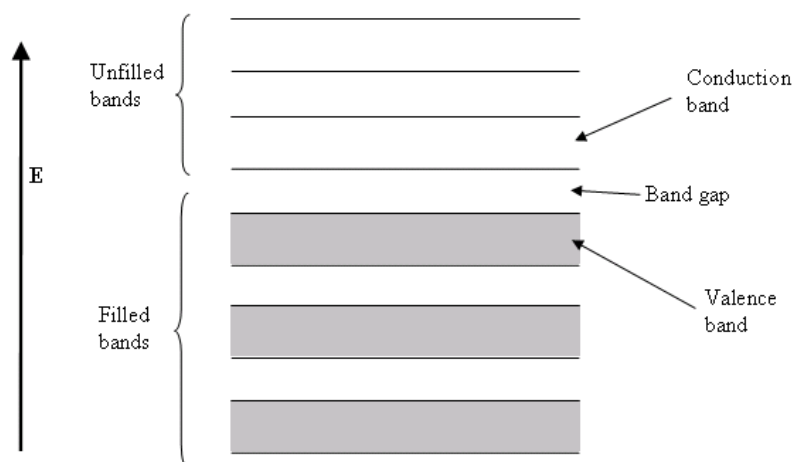


Fig. 1.1 – *Struttura a bande in un semiconduttore.*

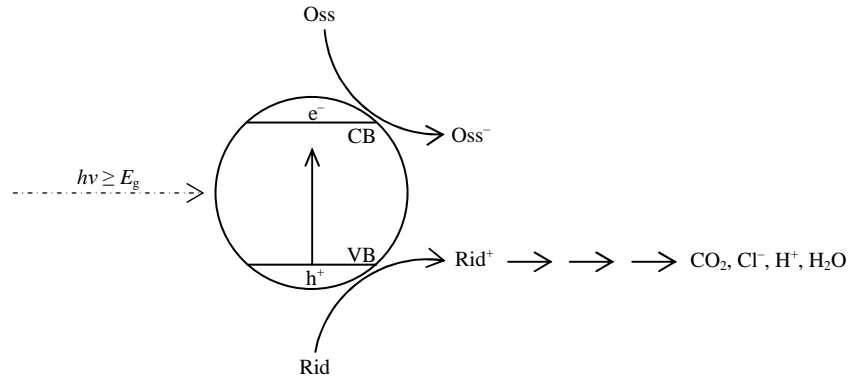


Fig. 1.2 – Meccanismo della reazione fotocatalitica in un semiconduttore.

Diversi sono i semiconduttori utilizzati come fotocatalizzatori: TiO_2 , ZnO , CdS e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Fra questi, l'ematite mostra attività fotocatalitica inferiore rispetto a quella del TiO_2 , nonostante assorba nella regione del visibile; il CdS e lo ZnO , oltre ad essere meno fotoattivi del TiO_2 , presentano lo svantaggio di rilasciare in soluzione, rispettivamente, ioni Cd^{2+} e Zn^{2+} [7]:



Il TiO_2 sembra essere il fotocatalizzatore ideale per molteplici motivi: è poco costoso, disponibile in natura, non nocivo per l'uomo e fortemente ossidante. Inoltre, gli elettroni fotogenerati sono sufficientemente riducenti da produrre l'anione superossido dall'ossigeno [2].

Le reazioni di ossidazione che avvengono in un semiconduttore irradiato sono svariate, ma le più interessanti sono le seguenti:



La generazione del radicale superossido è seguita da:



Infine, si generano radicali ossidrilici da questa reazione:



La reazione (7) è relativa alla formazione della coppia fotogenerata elettrone-lacuna nel semiconduttore, dopo irradiazione con luce solare, la reazione (8) alla ricombinazione delle coppie elettrone-lacuna sulla superficie delle particelle. Perché l'effetto fotocatalitico sia efficace, è necessario che la reazione (8) sia soppressa o, quantomeno, ridotta, così da favorire le reazioni (9-12), affinché i radicali formati attacchino il substrato organico adsorbito, iniziando il processo di foto-ossidazione [6-8]. Le specie che si formano sono fortemente ossidanti: a titolo di esempio, i radicali ossidrilici sono, dopo il fluoro, i più forti ossidanti esistenti in natura [9]. Inoltre, l'entità dell'effetto dipende dall'energia dei fotoni incidenti, non dalla loro intensità: ciò significa che anche pochi fotoni aventi la necessaria energia, sono in grado di stimolare l'attività fotocatalitica [2]. La reazione fotocatalitica, avvenendo fra il fotocatalizzatore e le specie adsorbite sulla sua superficie, segue una cinetica di Langmuir-Hinshelwood, dove la velocità di reazione R è proporzionale all'entità del ricoprimento della specie adsorbita, θ , secondo questa equazione:

$$R = -\frac{dc}{dt} = k_r \theta = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (13)$$

dove k_r è la costante di reazione, K il coefficiente di adsorbimento del reagente e C la concentrazione del reagente [10]. Quando la concentrazione di sostanza organica da degradare (reagente) è bassa, il termine KC è trascurabile e si può approssimare l'equazione (13) ad una reazione di pseudo-primo ordine. Integrando ed assumendo che quando la radiazione raggiunge il fotocatalizzatore ($t = 0$), si abbia $C = C_0$, allora si ottiene [11]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad (14)$$

dove C_0 è la concentrazione iniziale di sostanza organica, k' la costante di velocità apparente per reazioni di pseudo-primo ordine. E questa è una buona approssimazione, dal momento che la concentrazione dei composti organici volatili (VOCs) negli ambienti urbani è solitamente limitata al range delle ppm/ppb [12].

1.1.1 Caratteristiche ottimali di un fotocatalizzatore

L'efficacia dell'attività fotocatalitica del TiO_2 dipende da molteplici e differenti fattori, quali la tipologia e la quantità relativa di fase cristallina presente [13], la dimensione delle particelle e quindi la loro superficie specifica, la tipologia dei materiali da degradare [14], il grado di cristallinità, le impurezze, la densità dei gruppi ossidrilici di superficie ed il metodo di preparazione [15]. In ogni caso, è preferibile disporre di fotocatalizzatori di dimensione nanometrica perché solo nel campo dimensionale <10 nm entra in gioco la variabile dimensione nelle proprietà dei solidi cristallini. In particolare, per ciò che concerne i semiconduttori, il controllo dimensionale permette variazioni programmate delle caratteristiche del materiale senza alterarne la composizione chimica. Variando, infatti, la dimensione dei cristalli, è possibile variare il potenziale redox della coppia fotogenerata (e^- - h^+). A riguardo, nei nanocristalli, causa l'allargamento dell'intervallo di energia proibita, i potenziali redox aumentano, anche se la presenza di difetti nel reticolo cristallino può dare origine a fenomeni di ricombinazione di carica che limitano l'attività fotocatalitica. Dal momento che l'attività fotocatalitica si esplica sulla superficie del fotocatalizzatore, l'elevato rapporto superficie-volume che caratterizza un nanomateriale, aumentando la disponibilità di siti superficiali [16], contribuisce ad incrementare la velocità delle reazioni di fotodecomposizione [17].

Altro fattore che può modificare l'attività del fotocatalizzatore è la superficie specifica, a sua volta funzione della morfologia delle particelle: ad una maggiore superficie specifica corrisponde, infatti, una più efficace attività fotocatalitica. A riguardo, la superficie specifica aumenta sia al diminuire delle dimensioni delle particelle, sia sviluppando particelle di idonee geometrie,

quali nanotubi, nano-rods [18] o morfologie più esotiche quali nano-flowers [19].

La tendenza è, quindi, quella di preparare fotocatalizzatori nanocristallini con geometrie particolari ad elevato sviluppo superficiale, quali nano-rod o nano-sheet.

1.2 Idrofilia fotoindotta

Un aspetto peculiare del TiO_2 , simultaneo al fenomeno fotocatalitico, è rappresentato dall'idrofilia fotoindotta (PIH) (Fig. 1.3). Questo fenomeno è stato scoperto fortuitamente nei laboratori della TOTO Ltd., JP, nel 1997 [20]. In pratica, dopo illuminazione UV, parte degli elettroni e lacune fotogenerati reagiscono in maniera differente, ossia, gli elettroni tendono a ridurre i cationi Ti^{4+} in Ti^{3+} e le lacune ossidano gli anioni O^{2-} . Mediante questo processo, gli atomi di ossigeno sono espulsi e le vacanze che così si formano vengono ad essere occupate da molecole d'acqua. I gruppi ossidrilici, che si legano alle molecole di acqua con legami a idrogeno, rendono idrofila la superficie di TiO_2 . L'aumento del tempo di esposizione alla luce della superficie di TiO_2 , riduce l'angolo di contatto con l'acqua. L'acqua, anziché raccogliersi in gocce, tende così a formare sulla superficie un film continuo. Ovviamente, secondo la composizione ed il trattamento, una superficie può presentare un'attività più spiccatamente fotocatalitica e meno idrofila, o viceversa [21]. Tale aspetto è come già detto, una peculiarità del TiO_2 , in quanto, a titolo di esempio, il SrTiO_3 qualora irraggiato da luce UV, si comporta da fotocatalizzatore senza divenire idrofilo [22]; per contro il WO_3 , pur mostrando proprietà idrofila, non evidenzia attività fotocatalitica [23].

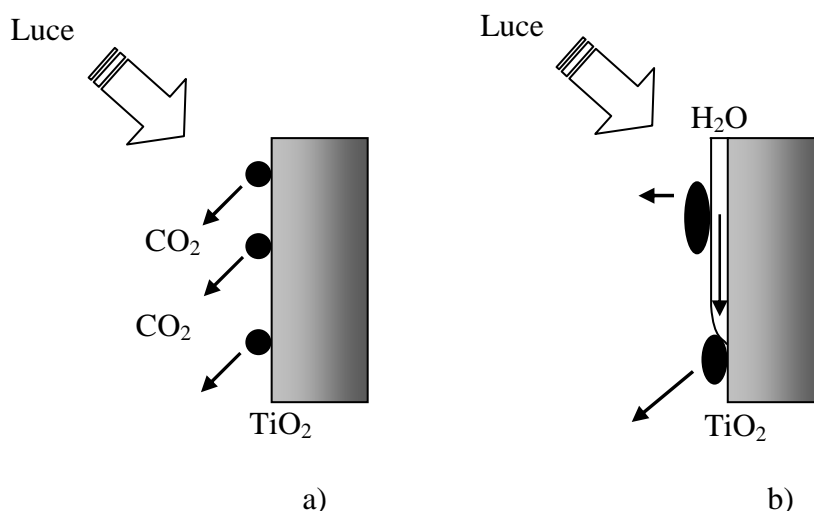


Fig. 1.3 – a) *Decomposizione fotocatalitica di inquinanti organici*; b) *effetto della idrofilia indotta dalla luce*.

1.3 Possibili applicazioni

Una delle prime applicazioni del TiO_2 come fotocatalizzatore, è stata la depurazione di acque. Fra i vantaggi di questo campo d'azione è l'unico utilizzo del fotocatalizzatore (sospeso o immobilizzato) e di una sorgente di luce UVA; inoltre, nel processo di decontaminazione, non si formano prodotti intermedi tossici [24]. In generale, però, si ritiene che la decontaminazione delle acque da parte del TiO_2 sia fattibile solo per concentrazione di inquinanti medio-bassa, dell'ordine delle migliaia di ppm [25].

Chiaramente, oltre alla decontaminazione delle acque, la fotoattività può esser sfruttata per decontaminare, deodorare e purificare l'aria in ambienti interni. Infatti, materiali da costruzione o arredamenti interni possono emettere, in basse concentrazioni (<1 ppm), composti organici volatili (VOCs) quali formaldeide e toluene [26]. Se applicato sulla superficie di manti stradali, il TiO_2 è in grado di fotodegradare gli ossidi di azoto (NO_x) emessi dai tubi di scappamento delle automobili [27].

Se si riveste una superficie con TiO_2 , questa, qualora irraggiata da luce UVA, è in grado di "auto-pulirsi" [2,5]. Uno dei primi prodotti, in tal senso, ad essere commercializzato è stato un vetro per ricoprire lampade in tunnel stradali [28], anche se l'utilizzo di superfici "autopulenti" rivestite di TiO_2

trova le sue migliori applicazioni in ambienti esterni, ove questi materiali sono esposti sia ad illuminazione solare, sia alla pioggia, la quale aiuta a lavar via i contaminanti accumulati [21].

Superfici formate da $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ divengono estremamente idrofile, qualora irraggiate da luce UV [28]: questa proprietà è stata sfruttata per produrre vetri e specchi antinebbia dalla TOTO Ltd., JP. L'uso della tecnologia antinebbia non è limitato a specchi e vetri, ma può anche essere applicata, ad esempio, ai condizionatori d'aria [30].

Dal momento che il TiO_2 , come fotocatalizzatore, è in grado di uccidere i batteri a contatto con la sua superficie, tale proprietà può essere sfruttata per produrre superfici antibatteriche [31]. Inutile dire l'efficacia di queste superfici se applicate in strutture ospedaliere, per anziani o bambini. La proprietà antibatterica è altresì sfruttabile nella produzione di materiali autosterilizzanti, utilizzabili in campo medico [32].

Chiaramente, la proprietà fotocatalitica del TiO_2 , associata all'idrofilia, può trovare applicazione anche nel campo dei materiali ceramici, soprattutto nel settore della bioedilizia. Si pensi a riguardo alle comuni applicazioni quali piastrelle, mattoni, tegole e ad un loro possibile impiego associato all'attività fotocatalitica in scuole, ospedali, strutture per anziani, piscine, etc.

Riferimenti bibliografici

- [1] A. Fujishima e K. Honda: Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 1972, 37-38.
- [2] A. Fujishima, T.N. Rao e D.A. Tryk: Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photoch. Photobio. C*, 1, 2000, 1-21.
- [3] L. Nasdala, J. Götze, J.M. Hanchar, M. Gaft e M.R. Krbetschek: Luminescence techniques in earth sciences, in EMU Notes in Mineralogy, vol. 6, 2004, p. 43. A. Beran e E. Libowitzky (Eds.), Eötvös University Press, Budapest, HU.
- [4] R.M. Rose, L.A. Shepard e J. Wulff: Struttura e proprietà dei materiali, vol. 4, Proprietà elettroniche, 1975, p. 92, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, IT.
- [5] A. Fujishima, K. Hashimoto e T. Watanabe: TiO₂ photocatalysis, fundamentals and applications, 1999, p. 124, BKC, Inc. Tokyo, JP.
- [6] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi e D.W. Bahnemann: Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 1995, 69-96.
- [7] M.A. Fox e M.T. Dulay: Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93, 1993, 341-357.
- [8] G. Balasubramanian, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin e J.-M. Laine: Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Appl. Catal. B-Environ.*, 47, 2004, 73-84.
- [9] J.-M. Herrmann, C. Duchamp, M. Karkmaz, Bui Thu Hoai, H. Lachheb, E. Puzenat e C. Guillard: Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *J. Hazard. Mater.*, 146, 2007, 624-629.
- [10] A.O. Ibhadon, G.M. Greenway, Y. Yue, P. Falaras e D. Tsoukleris: The photocatalytic activity and kinetics of the degradation of an anionic azo-dye in a UV irradiated porous titania foam. *Appl. Catal. B-Environ.*, 84, 2008, 351-355.

- [11] H. Al-Ekabi e N. Serpone: Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.-US*, 92, 1988, 5726-5731.
- [12] J. Seo, S. Kato, Y. Ataka e S. Chino: Performance test for evaluating the reduction of VOCs in rooms and evaluating the lifetime of sorptive building materials. *Build. Environ.*, 44, 2009, 207-215.
- [13] T. Alapi, P. Sipos, I. Ilisz, G. Wittman, Z. Ambrus, I. Kiricsi, K. Mogyorósi e A. Dombi: Synthesis and characterization of titania photocatalysts: the influence of pretreatment on the activity. *App. Catal. A-Gen.*, 303, 2006, 1-8.
- [14] Q. Zhang, L. Gao e J. Guo: Effects of calcination on the photocatalytic properties of nanosized TiO₂ powders prepared by TiCl₄ hydrolysis. *App. Catal. B-Environ.*, 26, 2000, 207-215.
- [15] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii e S. Ito: A patterned TiO₂ (anatase)/ TiO₂ (rutile) bilayer-type photocatalyst: effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 41, 2002, 2811-2813.
- [16] A.P. Alivisatos: Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.-US*, 100, 1996, 13226-13239.
- [17] E. Fanizza: Materiali nanocristallini per la fotodegradazione di inquinanti organici, 2002, pp. 6-7, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bari, Facoltà di Scienze MM.FF.NN, Dipartimento di Chimica, Corso di Laurea in Chimica.
- [18] Y.F. Chen, C.Y. Lee, M.Y. Yeng e H.T. Chiu: Preparing titanium oxide with various morphologies. *Mat. Chem. Phys.*, 81, 2003, 39-44.
- [19] J.-M. Wu, B. Huang, M. Wang e A. Osaka: Titania nanoflowers with high photocatalytic activity. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2006, 2662-2663.
- [20] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi e T. Watanabe: Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388, 1997, 431-433.
- [21] A. Fujishima e X. Zhang: Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C. R. Chim.*, 9, 2006, 750-760.

- [22] M. Miyauchi, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto e T. Watanabe: Photoinduced surface reactions on TiO_2 and SrTiO_3 films: photocatalytic oxidation and photoinduced hydrophilicity. *Chem. Mater.*, 12, 2000, 3-5.
- [23] M. Miyauchi, A. Nakajima, T. Watanabe e K. Hashimoto: Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. *Chem. Mater.*, 14, 2002, 2812-2816.
- [24] J.-M. Herrmann: Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. *Top. Catal.*, 34, 2005, 49-65.
- [25] J. Blanco-Galvez, P. Fernandez-Ibanez e S. Malato-Rodriguez: Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: recent overview. *J. Sol. Energ.-T. Asme*, 129, 2007, 4-15.
- [26] C.H. Ao e S.C. Lee: Combination effect of activated carbon with TiO_2 for the photodegradation of binary pollutants at typical indoor air level. *J. Photoch. Photobio. A*, 161, 2004, 131-140.
- [27] H. Ichiura, T. Kitaoka e H. Tanaka: Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheets containing TiO_2 and a metal compound. *Chemosphere*, 51, 2003, 855-860.
- [28] K. Hashimoto, H. Irie e A. Fujishima: TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 2005, 8269-8285.
- [29] T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima e K. Hashimoto: Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*, 351, 1999, 260-263.
- [30] Y. Takata, S. Hidaka, J. M. Cao, T. Nakamura, H. Yamamoto, M. Masuda e T. Ito: Effect of surface wettability on boiling and evaporation. *Energy*, 30, 2005, 209-220.
- [31] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto e A. Fujishima: Photocatalytic bactericidal effect of TiO_2 thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect. *J. Photoch. Photobio. A*, 106, 1997, 51-56.

- [32] T. Ohko, Y. Utsumi, C. Niwa, T. Tatsuma, K. Kobayakawa, Y. Satoh, Y. Kubota e A. Fujishima: Self-sterilizing and self-cleaning of silicone catheters coated with TiO_2 photocatalyst thin films: a preclinical work. *J. Biomed. Mater. Res.*, 58, 2001, 97-101.

CAPITOLO 2

IL BIOSSIDO DI TITANIO

2.1 Il biossido di titanio

Il biossido di titanio può cristallizzare in diversi polimorfi: rutilo (sistema cristallino tetragonale, gruppo spaziale $P4_2/mnm$), anatasio (sistema tetragonale, gruppo spaziale $I4_1/amd$), brookite (sistema ortorombico, gruppo spaziale $Pbca$) e $TiO_2(B)$ (sistema monoclinico, gruppo spaziale $C2/m$) [1]. Fra questi polimorfi, solo il rutilo è termodinamicamente stabile: se sottoposte ad opportuno ciclo termico, le fasi metastabili si trasformano irreversibilmente in rutilo. È ampiamente accettato che la trasformazione di fase brookite \rightarrow rutilo abbia luogo nell'intervallo termico 500-600 °C [2], mentre l'anatasio si trasforma in rutilo da 600 a 1100 °C [3].

Le fasi di interesse per la fotocatalisi sono l'anatasio ed il rutilo [4], anche se, per molti autori, l'anatasio è il fotocatalizzatore più efficace [5-8], a causa, fra l'altro, della sua migliore attitudine a catturare le lacune fotogenerate [9].

L'anatasio è costituito da siti ottaedrici TiO_6 distorti che dividono fra loro quattro spigoli, mentre la struttura del rutilo è costituita da catene di ottaedri TiO_6 con un vertice in comune lungo l'asse c (Fig. 2.1).

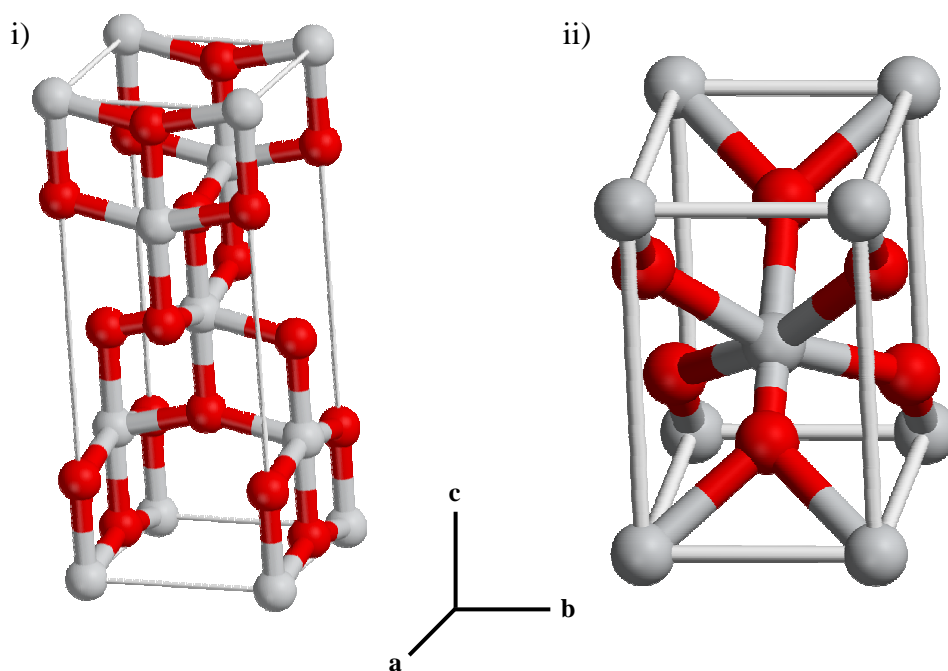


Fig. 2.1 – Struttura di: i) anatasio e ii) rutilo.

La trasformazione di fase anatasio \rightarrow rutilo segue un meccanismo di nucleazione-crescita [10]: la reazione polimorfica avviene attraverso un movimento cooperativo degli atomi di Ti e di O, dopo l'avvenuta rottura dei legami Ti–O dell'anatasio [11]. I cristalliti di anatasio crescono di dimensione e, una volta raggiunta una certa dimensione critica (r_c), cominciano a trasformarsi in rutilo [12]. Ai primi stadi della trasformazione, sembra essere operativo un meccanismo di taglio, che risulta nella formazione di particelle allungate di rutilo entro quelle preesistenti di anatasio. In tale fase, l'asse di zona $\bar{1}\bar{1}0$ dell'anatasio è parallelo all'asse di zona $\bar{0}\bar{1}\bar{1}$ del rutilo di neoformazione; i piani $\bar{1}12$ dell'anatasio, invece, sono paralleli ai piani $\bar{2}00$ del rutilo neoformato. Il processo di crescita, una volta avvenuta la nucleazione, procede molto velocemente, prova ne sono gli andamenti sigmoidali della trasformazione di fase anatasio \rightarrow rutilo Vs. temperatura [13].

La trasformazione di fase anatasio \rightarrow rutilo è condizionata da diversi fattori, fra i quali: la dimensione dei grani [14] e dei cristalliti [15], l'atmosfera [16] o la presenza di ioni dopanti [17].

Da un punto di vista elettronico, il biossido di titanio è un semiconduttore di tipo n ; il valore di E_g dell'anatasio è pari a 3,2 eV, quello del rutilo a 3,0 eV [18]. Da questi valori, si evince, dall'equazione (1) [19]:

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (1)$$

che l'anatasio è “attivato” da luce avente lunghezza d'onda $\lambda \leq 388$ nm, ossia dalla porzione UVA dello spettro elettromagnetico, mentre il rutilo da $\lambda \leq 413$ nm. Nella equazione (1), h rappresenta la costante di Planck, ν la frequenza della radiazione incidente e c la velocità della luce nel vuoto; il prodotto hc , termine costante, è espresso in [eV×nm] e la lunghezza d'onda λ in nm.

2.1.1 Metodi di sintesi

Svariati sono i metodi di sintesi della titania, da utilizzare come fotocatalizzatore, riportati in letteratura. In generale, i metodi di preparazione qui di seguito elencati portano alla formazione di TiO_2 nanostrutturato. Possono essere così classificati:

- idrolisi in condizioni idrotermali da: tetraetossido di titanio a temperature $>250\text{ }^\circ\text{C}$ [20], TiOSO_4 [21,22], soluzione acquosa di TiCl_4 [23,24] e solfato di titanio [25];
- idrolisi di vapore di tetraisopropossido di titanio a $260\text{ }^\circ\text{C}$ [26];
- idrolisi da sol-gel e precipitazione da isopropossido di titanio, seguito da trattamento idrotermale [27];
- processo di precipitazione omogenea (HPP), a partire da soluzione acquosa di TiOCl_2 e successivo trattamento termico a temperature $>400\text{ }^\circ\text{C}$ per ottenere polveri cristalline di TiO_2 [28].

Indicativamente, i metodi che si avvalgono di solfati o cloruri sono sconsigliabili per la presenza di impurezze nei prodotti finali. In particolare, l'impiego di TiCl_4 come precursore, non permette di controllare facilmente durante il trattamento termico la forma, dimensione e distribuzione delle particelle di ossido. Inoltre, il rilascio di HCl o Cl_2 rappresenta un aspetto negativo ed i costi di produzione sono elevati.

Per contro, i metodi sol-gel e di sintesi idrotermale consentono di controllare meglio le caratteristiche morfologiche della polvere. Nel sol-gel, comunque, l'utilizzo di alcossidi necessita di un attento controllo della reazione ed inoltre, essendo molto costosi, il loro potenziale di commercializzazione è limitato. Il metodo della sintesi idrotermale produce polveri di elevata qualità, anche se un processo continuo è di difficile realizzazione. Il metodo della precipitazione omogenea sembra offrire un buon compromesso fra polveri di buona qualità e costi relativamente contenuti [29].

2.2 Anatasio drogato

Un metodo per potenziare l'attività fotocatalitica dell'anatasio, è quello di variare la regione di assorbimento dello spettro solare ed aumentare la stabilità termica del TiO_2 nella forma di anatasio. È possibile ottenere ciò drogando l'anatasio con ioni metallici, in particolare, dei metalli di transizione o delle terre rare.

Per inserire uno ione nel reticolo cristallino del TiO_2 , è necessario sottostare a criteri cristallografici, fondati su considerazioni relative al raggio ionico ed alla valenza. In altri termini, cationi con raggio ionico e/o valenza molto diversi da quella del Ti^{4+} non possono entrare nel reticolo del TiO_2 .

Se si droga il TiO_2 con uno ione avente valenza $< 4+$, si accelera la trasformazione polimorfica a causa della formazione di vacanze di ossigeno [30]; al contrario, inserendo nella struttura cristallina del biossido di titanio uno ione con valenza $> 4+$, si ritarda la trasformazione di fase, a causa della riduzione delle vacanze di ossigeno e della formazione di ioni Ti^{3+} interstiziali, che reprimono il trasferimento atomico nella struttura dell'anatasio [10]. Se si incorpora nel reticolo cristallino del biossido di titanio uno ione con valenza uguale a $4+$, ma raggio ionico diverso da quello del $^{6}\text{Ti}^{4+}$, si ha un bilancio di carica. Tali cationi possono, però, essere incorporati nel reticolo dell'anatasio qualora il loro raggio ionico non sia troppo differente da quello del Ti^{4+} : esempi ne sono gli ioni Ge^{4+} e Sn^{4+} [31]. Lo ione Si^{4+} , invece, avendo raggio ionico molto inferiore a quello del Ti^{4+} , è in grado di rimpiazzare in posizione interstiziale, lo ione Ti^{4+} nella struttura del TiO_2 , inibendo quindi la trasformazione di fase anatasio \rightarrow rutilo [32].

2.2.1 Drogaggio con ioni dei metalli di transizione

Fra gli ioni dei metalli di transizione, quelli più utilizzati per migliorare l'attività fotocatalitica del TiO_2 sono: W^{6+} [33,34], Nb^{5+} [35,36], Cr^{3+} [37,38], Cu^{2+} [39], Fe^{3+} [40-42] e Zr^{4+} [43].

L'aggiunta di tungsteno e niobio migliora l'attività fotocatalitica dell'anatasio [33-36], a fronte della superiore acidità di superficie dovuta ad un eccesso di cariche positive determinato dai cationi W^{6+} [34] e Nb^{5+} [36].

Il drogaggio con cromo, rame e ferro, causa il trasferimento di carica fra $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ e $\text{Me}^{3+}-\text{O}^{2-}$, favorisce un aumento dell'assorbimento nella regione del visibile [39,41]. Il cromo migliora inoltre la separazione di carica della coppia (e^-h^+) fotogenerata [37] e dà luogo a reazioni di foto-riduzione, ma non di foto-ossidazione [38]. L'inserimento di ioni Cu^{2+} nella struttura dell'anatasio ne fa aumentare significativamente la superficie specifica e la porosità, abbassando notevolmente, per contro, la temperatura di trasformazione di fase anatasio \rightarrow rutilo. Riguardo all'attività fotocatalitica, i campioni preparati via sol-gel ed in presenza di acido solforico, presentano fotoattività paragonabile a quella del TiO_2 puro (anatasio) [39]. Il drogaggio con Fe^{3+} determina una diminuzione della temperatura di transizione di fase anatasio \rightarrow rutilo [42]. In compenso, i campioni Fe-TiO_2 presentano un'elevata attività fotocatalitica dal momento che l'introduzione di Fe^{3+} dà luogo alla formazione di molte vacanze di ossigeno nel reticolo cristallino e sulla superficie del TiO_2 . Le vacanze di ossigeno, favorendo l'adsorbimento di acqua e la formazione di gruppi ossidrilici di superficie, aumentano la fotoattività [40].

Il drogaggio dell'anatasio con Zr^{4+} ritarda la trasformazione di fase, fino a circa 1000 °C. Aggiungendo un 10% in moli di ZrO_2 , l'attività fotocatalitica aumenta, mentre contenuti superiori limitano la performance del TiO_2 , non essendo la zirconia un materiale fotoattivo [43]. Secondo Fu et al. [44], infatti, l'aumentata attività dei catalizzatori è dovuta sia all'accresciuta superficie specifica, sia all'ampliata stabilità termica dell'anatasio e, non da ultimo, all'elevata acidità superficiale determinata dall'aggiunta di ZrO_2 .

2.2.2 Drogaggio con alluminio e silicio

Miscelare intimamente TiO_2 e Al_2O_3 significa realizzare un fotocatalizzatore costituito da due domini indipendenti: uno costituito dal TiO_2 , che esercita l'attività fotocatalitica e l'altro costituito da Al_2O_3 (dominio adsorbente), il cui compito è quello di adsorbire l'inquinante di turno in prossimità del TiO_2 . Miscelare i due ossidi, inoltre, ritarda a $\sim 1000^\circ\text{C}$ la transizione di fase anatasio \rightarrow rutilo [45].

L'aggiunta di SiO_2 al TiO_2 , oltre ad aumentare notevolmente la temperatura di transizione anatasio \rightarrow rutilo [46], consente di generare siti catalitici attivi [47]. Inoltre, come rilevato per l' Al_2O_3 , la silice si comporta come dominio adsorbente, rendendo disponibili quindi, siti con migliore adsorbimento in prossimità del TiO_2 [45]. L'aumentata attività fotocatalitica, a seguito dell'aggiunta di SiO_2 all'anatasio, è imputabile ad un aumento della superficie specifica delle particelle, con concomitante diminuzione della dimensione dei cristalliti [48]. Minori sono le dimensioni dei cristalliti, minori sono le possibilità che la coppia fotogenerata (e^- - h^+) si ricombini [49]. Inoltre, in presenza di SiO_2 , l'energia di band gap (E_g) dell'anatasio aumenta, fino a 4,1 eV [50] e ciò si riflette in un aumento del potenziale redox del fotocatalizzatore [47].

In aggiunta, la formazione, nei composti TiO_2 - SiO_2 , di siti acidi di Brønsted, dovuti al locale sbilanciamento di carica fra i siti ottaedrici di TiO_6 ed i siti tetraedrici TiO_4 - SiO_4 [51,52], aumenta l'attività fotocatalitica. Infatti, per mantenere la neutralità elettrica, tali siti favoriscono l'adsorbimento superficiale di gruppi ossidrilici, che reagiscono con le lacune fotogenerate a formare radicali ossidrilici, i quali, a loro volta ossidano le molecole adsorbite [49].

2.2.3 Drogaggio con ioni delle terre rare

L'utilizzo di terre rare, REE, per drogare l'anatasio, sposta verso più alte temperature la trasformazione di fase in rutilo ed, indirettamente, l'attività fotocatalitica. Le REE avendo un raggio ionico superiore a quello del Ti^{4+} , non sono in grado di entrare nel reticolo cristallino dell'anatasio, non possono sostituire il Ti^{4+} e, di conseguenza, non si formano soluzioni solide fra TiO_2 ed

ossidi delle terre rare. Più che di drogaggio, si deve quindi parlare di miscela. Prova ne è il contenuto ottimale di REE in tali miscele piuttosto basso, 0,5% in peso [53,54]. Per percentuali superiori causa l'energia di band gap delle REE, insufficiente a dare il via alla reazione fotocatalitica, le miscele evidenziano una fotoattività piuttosto contenuta [53].

Durante il trattamento termico, la fase anatasio è stabilizzata dagli ossidi delle REE grazie alla formazione di legami Ti-O-REE. All'interfaccia, gli atomi di titanio si sostituiscono a quelli delle terre rare e si formano siti con Ti coordinato tetraedricamente (TiO_4). Si ritiene che l'interazione fra le specie tetraedriche e quelle ottaedriche, TiO_6 , presenti nell'anatasio, ritardi la trasformazione di fase [53]. Inoltre, quando il Ti^{4+} sostituisce un catione trivalente delle REE, si crea uno squilibrio di carica che va necessariamente saturato. Ciò favorisce un maggior adsorbimento di ioni idrossido in grado di accettare le lacune fotogenerate per formare radicali ossidrilici che, a loro volta, ossidano le molecole organiche adsorbite [53,54]. Gli ioni idrossido adsorbiti in superficie si comportano poi da trappole per le lacune, il che previene la ricombinazione della coppia fotogenerata. Cationi tetravalenti delle REE quali il Ce^{4+} , non dando luogo ad uno squilibrio di cariche superficiali, presentano una minore fotoattività [53]. Fra le REE, il Gd miscelato con TiO_2 presenta la migliore attività fotocatalitica [54].

2.2.4 Drogaggio con anioni

Come detto in precedenza, avendo l'anatasio ed il rutilo E_g pari, rispettivamente, a 3,2 e 3,0 eV, assorbono solamente la porzione UVA dello spettro elettromagnetico, corrispondente al 3-5% dello spettro solare [55], ma sono trasparenti alla maggior parte della radiazione solare [56]. Per questo motivo, si è reso necessario un ampliamento della regione di assorbimento dello spettro solare restringendo il valore della banda energetica proibita al fine di attivare il TiO_2 anche da luce visibile.

Recentemente, il drogaggio del TiO_2 con ioni dei non metalli quali boro [57], carbonio [58], azoto [59], zolfo [60] ed il fluoro [61], ha attirato l'attenzione della comunità scientifica internazionale a causa del red shift nell'assorbimento della luce da parte del TiO_2 . Fra gli ioni dei non metalli,

quello più esaminato è l'azoto, a causa della relativa semplicità del processo di drogaggio [62], ma soprattutto, del contributo che danno gli stati quantici p dell'azoto al restringimento del band-gap del TiO_2 combinandosi con gli stati quantici $2p$ dell'ossigeno [63]. Svariati sono i metodi fisico-chimici per preparare titania avente stechiometria $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$. Fra questi, si possono citare: annealing del TiO_2 precursore simultaneo a flusso di NH_3 [64], nitrurazione di TiO_2 nanocolloidale [65] e PVD (via magnetron sputtering) in atmosfera mista N_2/O_2 , seguito da annealing [62]. Il drogaggio con azoto causa un restringimento della banda energetica proibita fino a $\sim 2,55$ eV, il che significa, secondo l'equazione (1), un assorbimento per $\lambda \leq 486$ nm.

2.3 Rutile come fotocatalizzatore

Sebbene la maggior parte dei lavori scientifici indichi nell'anatasio l'unica fase fotocataliticamente attiva [66,67], recenti lavori riportano anche il rutile contribuire all'attività fotocatalitica [68-71]. Prova ne è la polvere Degussa P25, citata in molti lavori e considerata essere uno dei migliori fotocatalizzatori attualmente in commercio, costituita da $\sim 80\%$ di anatasio e $\sim 20\%$ di rutile [72].

Affinché il rutile possa presentare una consistente fotoattività, è necessario che sia caratterizzato da un'elevata superficie specifica ed un'elevata cristallinità. La diminuzione della fotoattività, determinata dalla trasformazione di fase anatasio \rightarrow rutile, non è tanto imputabile alla variazione della struttura cristallina, quanto, piuttosto, alle variazioni di superficie specifica e di porosità [69]. Secondo Kim e Lee [73], nanopolveri di rutile aventi morfologia aciculare ed elevata superficie specifica, posseggono superiore fotoattività. Grazie a tale morfologia, infatti, gli elettroni e le lacune fotogenerate possono agevolmente partecipare alla reazione fotocatalitica, con scarse probabilità di ricombinarsi, causa la breve distanza di movimento dovuta al sottile spessore delle particelle acicolari, che si dispongono in tutte le direzioni.

Riferimenti bibliografici

- [1] J.F. Banfield e D.R. Veblen: Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): a TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals. *Am. Mineral.*, 77, 1992, 545-557.
- [2] J.-G. Li e T. Ishigaki: Brookite → rutile phase transformation of TiO₂ studied with monodispersed particles. *Acta Mat.*, 52, 2004, 5143-5150.
- [3] J. Ovenstone e K. Yanagisawa: Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcinations. *Chem. Mater.*, 11, 1999, 2770-2774.
- [4] T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, J. Nishii e S. Ito: A patterned TiO₂ (anatase)/ TiO₂ (rutile) bilayer-type photocatalyst: effect of the anatase/rutile junction on the photocatalytic activity. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 41, 2002, 2811-2813.
- [5] M.A. Fox e M.T. Dulay: Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93, 1993, 341-357.
- [6] A. Fujishima e X. Zhang: Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C. R. Chim.*, 9, 2006, 750-760.
- [7] F. Bosc, A. Ayral, N. Keller e V. Keller: Room temperature visible light oxidation of CO by high surface area rutile TiO₂-supported metal photocatalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 69, 2007, 133-137.
- [8] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío e G. Colón: Photocatalytic properties of surface modified platinised TiO₂: effects of particle size and structural composition. *Catal. Today*, 129, 2007, 43-49.
- [9] J. Augustynski: The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochim. Acta*, 38, 1993, 43-46.
- [10] R.D. Shannon e J.A. Pask: Kinetics of the anatase-rutile transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 1965, 391-398.
- [11] R.D. Shannon e J.A. Pask: Topotaxy in the anatase–rutile transformation. *Am. Mineral.*, 49, 1964, 1707-1717.

- [12] K.-N.P. Kumar: Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina composites. *Scripta Metall. Mater.*, 32, 1995, 873-877.
- [13] P.I. Gouma and M.J. Mills: Anatase-to-rutile transformation in titania powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 2001, 619-622.
- [14] X.-Z. Ding, X.-H. Liu e Y.-Z. He: Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders. *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 1996, 1789-1791.
- [15] A.A. Gribb e J.F. Banfield: Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *Am. Mineral.*, 82, 1997, 717-728.
- [16] J.A. Gamboa e D.M. Pasquevich: Effect of chlorine atmosphere on the anatase-rutile transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2934-2938.
- [17] F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi e M. Raimondo: The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments. Part.1 Crystal structure and phase transformation. *Ceram. Int.*, 32, 2006, 385-392.
- [18] A. Fujishima, X. Zhang e D.A. Tryck: TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 63, 2008, 515-582.
- [19] K.M. Reddy, S.V. Manorama e A.R. Reddy: Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.*, 78, 2002, 239-245.
- [20] K. Yanagisawa, Y. Yamamoto, Q. Feng e N. Yamasaki: Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions. *J. Mater. Res.*, 13, 1998, 825-829.
- [21] M. Inagaki, Y. Nakazawa, M. Hirano, Y. Kobayashi e M. Toyoda: Preparation of stable anatase-type TiO₂ and its photocatalytic performance. *J. Inorg. Mater.*, 3, 2001, 809-811.
- [22] M. Toyoda, Y. Nanbu, Y. Nakazawa, M. Hirano e M. Inagaki: Effect of crystallinity of anatase on photoactivity for methyleneblue decomposition in water. *Appl. Catal. B-Environ.*, 49, 2004, 227-232.
- [23] Q.H. Zhang, L. Gao e J.K. Guo: Preparation and characterization of nanosized TiO₂ powders from aqueous TiCl₄ solution. *Nanostruct. Mater.*, 11, 1999, 1293-1300.

- [24] D.S. Lee e T.K. Liu: Preparation of TiO_2 sol using TiCl_4 as a precursor. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 25, 2002, 121–136.
- [25] H.K. Park, Y.T. Moon, D.K. Kim e C.H. Kim: Formation of monodisperse spherical TiO_2 powders by thermal hydrolysis of $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 1996, 2727-2732.
- [26] C.K. Chan, J.F. Porter, Y.G. Li, W. Guo e C.-M. Chan: Effects of calcination on the microstructures and photocatalytic properties of nanosized titanium dioxide powders prepared by vapor hydrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1999, 566-572.
- [27] C.C. Wang, Z. Zhang e J.Y. Ying: Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania. *Nanostruct. Mater.*, 9, 1997, 583-586.
- [28] S.J. Kim, S.D. Park, Y.H. Jeong e S. Park: Homogeneous precipitation of TiO_2 ultrafine powders from aqueous TiOCl_2 solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 1999, 927-932.
- [29] K.R. Lee, S.J. Kim, J.S. Song, J.H. Lee, Y.J. Chung e S. Park: Photocatalytic characteristics of nanometer-sized titania powders fabricated by a homogeneous-precipitation process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2002, 341-345.
- [30] H. Zhang e J.F. Banfield: Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. *J. Mater. Res.*, 15, 2000, 437–448.
- [31] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori e K.J.D. MacKenzie: Effect of silica additive on the anatase-to-rutile phase transition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 2001, 1591–1596.
- [32] M.K. Akhtar, S.E. Pratsinis e S.V.R. Mastrangelo: Dopants in vapor-phase synthesis of titania powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 3408-3416.
- [33] Y.R. Do, W. Lee, K. Dwight e A. Wold: The effect of WO_3 on the photocatalytic activity of TiO_2 . *J. Solid State Chem.*, 108, 1994, 198-201.
- [34] J. Papp, S. Soled, K. Dwight e A. Wold: Surface acidity and photocatalytic activity of TiO_2 , WO_3/TiO_2 , and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ photocatalysts. *Chem. Mater.*, 6, 1994, 496-500.

- [35] H. Cui, K. Dwight, S. Soled e A. Wold: Surface acidity and photocatalytic activity of Nb₂O₅/TiO₂ photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, 115, 1995, 187-191.
- [36] M. Hirano e K. Matsushima: Photoactive and absorptive niobium-doped anatase (TiO₂) nanoparticles: influence of hydrothermal conditions on their morphology, structure and properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2006, 110-117.
- [37] A.M. Venezia, L. Palmisano e M. Schiavello: Structural changes of titanium oxide induced by chromium addition as determined by an X-Ray diffraction study. *J. Solid State Chem.*, 114, 1995, 364-368.
- [38] L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani e M. Schiavello: Activity of chromium-ion-doped titania for the dinitrogen photoreduction to ammonia and for phenol photodegradation. *J. Phys. Chem.-US*, 92, 1988, 6710-6713.
- [39] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo e J.A. Navío (2006) - Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *App. Catal. B-Environ.*, 67, 2006, 41-51.
- [40] M. Hirano, T. Joji e M. Inagaki: Direct formation of iron(III)-doped titanium oxide (anatase) by thermal hydrolysis and its structural property. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 2004, 35-41.
- [41] H. Liu e L. Gao: Preparation and properties of nanocrystalline α -Fe₂O₃-sensitized TiO₂ nanosheets as a visible light photocatalyst. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2006, 370-376.
- [42] J. Zhu, F. Chen, J. Zhang, H. Chen e M. Anpo: Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization. *J. Photoch. Photobio. A*, 180, 2006, 196-204.
- [43] M. Hirano, C. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike e M. Inagaki: Photoactivity and phase stability of ZrO₂-doped anatase-type TiO₂ directly formed as nanometer-sized particles by hydrolysis under hydrothermal conditions. *J. Solid State Chem.*, 170, 2003, 39-47.
- [44] X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang e M.A. Anderson: Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1996, 647-653.

- [45] C. Anderson e A.J. Bard: Improved photocatalytic activity and characterization of mixed $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ materials. *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, 2611-2616
- [46] M. Hirano, K. Ota e H. Iwata: Direct formation of anatase (TiO_2)/silica (SiO_2) composite nanoparticles with high phase stability of 1300 °C from acidic solution by hydrolysis under hydrothermal condition. *Chem. Mater.*, 16, 2004, 3725-3732.
- [47] X. Gao e I.E. Wachs: Titania-silica as catalyst: molecular structural characteristics and physico chemical properties. *Catal. Today*, 51, 1999, 233-254.
- [48] P. Cheng, M. Zheng, Y. Jin, Q. Huang e M. Gu: Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol-gel method. *Mater. Lett.*, 57, 2003, 2989-2994.
- [49] C. Xie, Z. Xu, Q. Yang, B. Xue, Y. Du e J. Zhang: Enhanced photocatalytic activity of titania-silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 112, 2004, 34-41.
- [50] M. Hirano, K. Ota, M. Inagaki e H. Iwata: Hydrothermal synthesis of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ composite nanoparticles and their photocatalytic performances. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 112, 2004, 143-148.
- [51] Z.F. Liu, J. Tabora e R.J. Davis: Relationships between microstructure and surface acidity of Ti-Si mixed oxide catalysts. *J. Catal.*, 149, 1994, 117-126.
- [52] M. Galan-Fereres, L.J. Alemany, R. Mariscal, M.A. Banares, J.A. Anderson e J.L.G. Fierro: Surface acidity and properties of titania-tilica catalysts. *Chem. Mater.*, 7, 1995, 1342-1348.
- [53] J. Lin e J.C. Yu: An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO_2 -rare earth oxides for the oxidation of acetone in air. *J. Photoch. Photobio. A*, 116, 1998, 63-67.
- [54] A.W. Xu, Y. Gao e H.Q. Liu: The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles. *J. Catal.*, 207, 2002, 151-157.

-
- [55] S. Karvinen e R.-J. Lamminmäki: Preparation and characterization of mesoporous visible-light-active anatase. *Solid State Sci.*, 5, 2003, 1159-1166.
 - [56] X. Zhang, K. Udagawa, Z. Liu, S. Nishimoto, C. Xu, Y. Liu, H. Sakai, M. Abe, T. Murakami e A. Fujishima: Photocatalytic and photoelectrochemical studies on N-doped TiO₂ photocatalyst. *J. Photoch. Photobio. A*, in press, doi:10.1016/j.jphotochem.2008.11.007.
 - [57] W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao e Z. Shuai: Efficient degradation of toxic organic pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under visible irradiation. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2004, 4782.
 - [58] S. Sakthivel e H. Kisch: Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 42, 2003, 4908-4911.
 - [59] S. Yang e L. Gao: New method to prepare nitrogen-doped titanium dioxide and its photocatalytic activities irradiates by visible light. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, 2004, 1803-1805.
 - [60] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka e K. Asai: Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂. *Chem. Mater.*, 32, 2003, 330-331.
 - [61] J.C. Yu, J.G. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang e L.Z. Zhang: Effects of F⁻ doping on the photocatalytic activity and microstructures of nanocrystalline TiO₂ powders. *Chem. Mater.*, 14, 2002, 3808-3816.
 - [62] Q. Li e J.K. Shang: Heavily nitrogen-doped dual-phase titanium oxide thin films by reactive sputtering and rapid thermal annealing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2008, 3167-3172.
 - [63] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki e Y. Taga: Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293, 2001, 269-271.
 - [64] H. Irie, Y. Watanabe e K. Hashimoto: Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders. *J. Phys. Chem. B*, 107, 2003, 5483-5486.
 - [65] J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou e X. Chen: Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale. *J. Phys. Chem. B*, 108, 2004, 1230-1240.

- [66] K. Tanaka, M.F.V. Capule e T. Hisanaga: Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chem. Phys. Lett.*, 187, 1991, 73-76.
- [67] A. Sclafani e J.-M. Herrmann: Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.-US*, 100, 1996, 13655-13661.
- [68] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto e A. Fujishima: Efficient TiO₂ powder and film photocatalysts with rutile crystal structure. *Chem. Lett.*, 25, 1996, 69-70.
- [69] R.R. Bacsa e J. Kiwi: Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Appl. Catal. B-Environ.*, 16, 1998, 19-29.
- [70] S. Yang e L. Gao: Synthesis and characterization of porous single-crystalline titanium dioxide nanorods. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 2006, 720-723.
- [71] S. Zhang, C.-Y Liu, Y. Liu, Z.-Y. Zhang e L.-J. Mao: Room temperature synthesis of nearly monodispersed rodlike rutile TiO₂ nanocrystals. *Mater. Lett.*, 63, 2009, 127-129.
- [72] J.-M. Wu e B. Qi: Low-temperature growth of rutile nanorod thin films and their photon-induced property. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2008, 3961-3970.
- [73] S.-J. Kim e E.G. Lee: Photocatalytic effects of rutile phase TiO₂ ultrafine powder with high specific surface area obtained by a homogeneous precipitation process at low temperature. *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 22, 2001, 63-74.

CAPITOLO 3

NORME E METODI PER LA MISURA DELLA FOTOATTIVITÀ

3.1 Introduzione

Il biossido di titanio, qualora illuminato da luce ultravioletta, è in grado di generare diverse specie ossidanti, coinvolte nelle reazioni fotocatalitiche. Tali specie, permettono al TiO_2 di ossidare la quasi totalità di specie organiche, conferendogli superiori attitudini come fotocatalizzatore.

Il biossido di titanio è generalmente utilizzato, come fotocatalizzatore, per ossidare inquinanti in fase gas, oppure per decomporre e mineralizzare contaminanti dispersi in acqua.

In fase gassosa, la reazione di decomposizione dei contaminanti organici, quali NO_x o VOCs, è influenzata dalla disponibilità di O_2 o dall'umidità presente nel sistema, ma anche dal tipo di inquinante da mineralizzare. Uno dei maggiori problemi, in fase gas, è la deattivazione del fotocatalizzatore, a causa dell'adsorbimento di prodotti intermedi di reazione sulla sua superficie.

In fase liquida, invece, essendo l'ambiente completamente ossidante, è necessaria solamente la radiazione di opportuna lunghezza d'onda, perché la reazione fotocatalitica avvenga. In genere, in fase liquida, il biossido di titanio è utilizzato per decomporre contaminanti quali: composti aromatici, polimeri, erbicidi, pesticidi o coloranti. In tal caso, la reazione è influenzata da fattori quali: intensità della radiazione UV, pH della soluzione, specie e concentrazione dell'inquinante da degradare.

Buona parte dei lavori prodotti dalla comunità scientifica internazionale, riguardano l'applicazione del biossido di titanio come fotocatalizzatore in fase liquida, essendo meno difficoltosa, rispetto alla fase gas, sia la progettazione e costruzione di un apposito reattore, sia il controllo dell'avanzare della reazione.

Essendo queste le vie percorse per impiegare il TiO_2 come fotocatalizzatore, l'Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI) ha creato delle apposite norme per la determinazione dell'attività fotocatalitica di diversi prodotti, sia in fase gassosa, sia in fase liquida.

Seguendo il medesimo principio, i fotocatalizzatori preparati in tale lavoro di tesi, sono stati testati e in fase liquida ed in fase gassosa, in reattori progettati e preparati appositamente, utilizzando specifici contaminanti di riferimento nonché specifiche metodologie per la determinazione della loro fotoattività, seppur differenti da quelli proposti dall'UNI.

3.2 La normativa in Italia

I prodotti fotocatalitici in grado di abbattere l'inquinamento atmosferico sono da poco rientrati nelle *“linee guida per l'utilizzo di sistemi innovativi finalizzati alla prevenzione e riduzione dell'inquinamento ambientale”* indicate dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio con decreto ministeriale del 1 aprile 2004 in attuazione della legge 16 gennaio 2004 n. 045. L'elenco dei sistemi e delle tecnologie innovative redatto dal Ministero dell'Ambiente con il codice ST001, riporta i materiali fotocatalitici essere: malte, pavimentazioni, pitture, intonaci e rivestimenti contenenti sostanze fotocatalitiche con diossido di titanio per la riduzione di ossidi di azoto (NO_x), VOCs, batteri ed altri inquinanti [1].

L'Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI) ha normato dei metodi di prova per materiali da costruzione con attività fotocatalitica. I metodi di prova elaborati dall'UNI valutano l'efficacia di queste proprietà e costituiscono un riferimento comune che consenta di effettuare misure confrontabili per prodotti fotocatalitici diversi.

I metodi esaminati dall'UNI hanno riguardato:

- la misura per la decomposizione di composti organici sulla superficie di prodotti fotocatalitici. Tale metodo, però, non include la valutazione di effetti secondari di decomposizione, come, ad esempio, l'impermeabilizzazione allo sporco oppure la deodorizzazione.

- La misura, mediante chemiluminescenza, della degradazione di ossidi di azoto (NO e NO_x) in flussi gassosi convogliati su materiali fotocatalitici.

- La misura, mediante gascromatografo, della degradazione di composti organici volatili quali benzene, etilene, etilbenzene e o-xilene (BETEX), in flussi gassosi diretti su materiali fotocatalitici.

Da tali metodologie, l'UNI, ha ricavato le seguenti norme, relative alla:

1. determinazione dell'attività di degradazione catalitica di microinquinanti organici in aria (norma UNI 11238:2007, parte 1: materiali fotocatalitici cementizi per uso edile e parte 2: materiali fotocatalitici ceramici per uso edile).
2. Determinazione dell'attività di degradazione di ossidi di azoto in aria, da parte di materiali inorganici fotocatalitici (norma UNI 11247:2007).

3. Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici, in fase liquida, utilizzando il metodo della Rhodammina B, un colorante organico (norma UNI 11259:2008) [2].

Ad oggi, in Italia, l'Italcementi ha creato diversi progetti dimostrativi per verificare l'effettiva efficacia fotocatalitica di malte e cementi rivestiti di TiO_2 che eliminino dall'ambiente NO_x e SO_x mineralizzandoli in forme non nocive, come, ad esempio, NO_3^- e SO_4^{2-} [3].

Recentemente, l'International Organization for Standardization (ISO), ha creato, seppur in ritardo rispetto all'omologo italiano, una norma riguardante la fotoattività di materiali ceramici nella rimozione di ossidi di azoto (norma ISO 22197-1:2007). Infine, l'ISO ha due disegni di norma, riguardanti, l'uno le metodologie per la determinazione dell'attività antibatterica di materiali ceramici (ISO DIS 27447), l'altro la misura dell'angolo di contatto di materiali ceramici autopulenti (ISO DIS 27448-1) [4].

3.3 Prove di fotoattività

Le prove di misura del livello di fotoattività dei campioni preparati, sono state effettuate sia in fase liquida, sia in fase gassosa, in reattori appositamente progettati e preparati.

3.3.1 Prove di fotoattività in fase liquida

Nelle prove di fotocatalisi in fase liquida, è stato utilizzato come modello di inquinante un colorante organico, l'indaco carminio (Sigma-Aldrich, contenuto del colorante 85%) (IC), avente formula $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ (Fig. 3.1). L'IC è utilizzato come indicatore di pH (è di colore blu per $\text{pH} < 11,4$, ma vira al giallo quando il pH è > 13), colorante nell'industria tessile, nell'industria alimentare oppure come mezzo di contrasto in medicina [5]. Ha una colorazione blu ed il suo picco caratteristico di assorbanza nello spettro visibile è alla lunghezza d'onda di 610 nm.

I test di fotocatalisi in fase liquida sono eseguiti in reattori differenti, secondo la tipologia di campioni da testare. L'attività fotocatalitica delle polveri è stata testata in un reattore piano collegato ad un recipiente

termostato ove è inserita la sospensione formata da polvere da testare (0,25 g/L) ed una soluzione acquosa di IC, la cui concentrazione iniziale è di 5 mg/L; il volume della sospensione è pari a 1,17 L. La circolazione della sospensione della soluzione di IC e polvere di titania è garantita da una pompa peristaltica collegata con il reattore e avente un flusso costante di circa 143 L/h. La soluzione scorre fra due finestre in vetro pyrex, distanti fra loro 2 mm ed un lato del reattore è illuminato da due lampade tubolari ai vapori di mercurio. L'intensità della radiazione luminosa entrante nel reattore è di circa 10 W/m² nell'intervallo di lunghezze d'onda UVA. Ad intervalli regolari di tempo si è prelevata una certa quantità di sospensione dal sistema, si sono separate le polveri nel campione prelevato per mezzo di una centrifuga e quindi la concentrazione di IC è stata determinata misurando l'assorbanza alla lunghezza d'onda di 610 nm per mezzo di uno spettrofotometro.

La fotoattività dei campioni ceramici è stata testata, invece, in un reattore costituito da una vasca in vetro ove è inserito il campione; la vasca è poi riempita con 500 mL di una soluzione acquosa del colorante, avente concentrazione iniziale di 1 ppm (Fig. 3.2). All'interno del reattore è posta una pompa adibita al ricircolo della soluzione. Il reattore è coperto da una lastra in vetro pyrex affinché la soluzione non evapori nel corso dell'esperimento. La sorgente luminosa, posta verticalmente al campione ceramico, è una lampada fluorescente ai vapori di mercurio (Philips PL-S 9W/08/2P, NL) di 9 W di potenza, avente $\lambda_{max} = 370$ nm e irradianza, nell'intervallo di lunghezze d'onda 315–380 nm, pari a ~11 W/m². L'evoluzione della concentrazione di IC è stata analizzata misurandone l'assorbanza ($\lambda = 610$ nm) per mezzo di uno spettrofotometro (Uvikon 923, FR). L'entità della degradazione fotocatalitica è stata quantificata come efficienza di fotodegradazione, η [6]:

$$\eta\% = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

dove C_0 è la concentrazione iniziale di IC e C_s la sua concentrazione dopo un certo periodo di irraggiamento UVA. Il campione cui è misurata la

concentrazione di IC è prelevato nel sistema reagente ad intervalli di tempo stabiliti e regolari ed il tempo totale di reazione è stato fissato a 30 h.

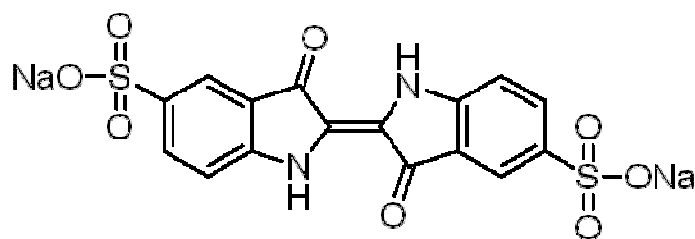


Fig. 3.1 – Formula di struttura dell'Indaco Carminio.

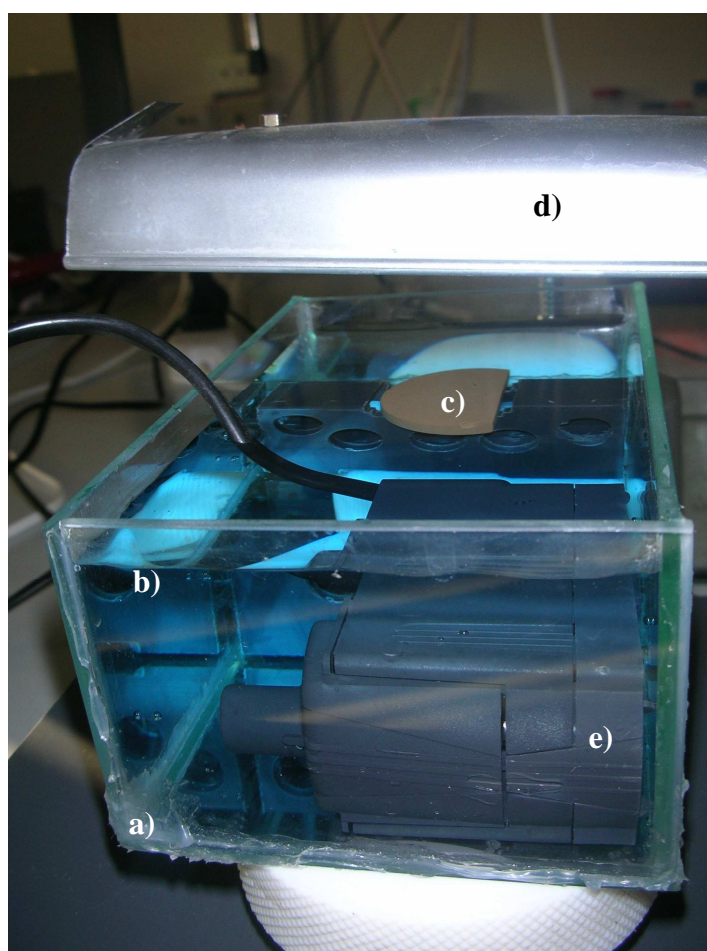


Fig. 3.2 – Reattore utilizzato per le prove di fotocatalisi in fase liquida: a) vasca in vetro; b) soluzione H_2O e IC; c) campione; d) lampada UV; e) pompa per il ricircolo della soluzione.

La concentrazione della soluzione è ottenuta dall'assorbanza, avvalendosi della legge di Lambert-Beer [7]:

$$A = \varepsilon C d \quad (2)$$

L'assorbanza A è proporzionale alla concentrazione C della soluzione tramite il coefficiente di assorbimento molare ε ed il cammino ottico d . La costante di proporzionalità ε dipende dalla radiazione incidente ed è specifica per un dato materiale. In ogni caso, essendo ε e d termini costanti, la concentrazione C della soluzione in esame si può dedurre dal valore dell'assorbanza A .

3.3.2 Prove di fotoattività in fase gassosa

Negli esperimenti di fotocatalisi in fase gassosa, è stato utilizzato, come sostanza da degradare, l'isopropanolo, la cui formula molecolare è $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. La misura della fotodegradazione è stata considerata non come degradazione dell'isopropanolo, ma come tasso di formazione iniziale dell'acetone (CH_3COCH_3), espresso in ppm/min, essendo questo il suo primo prodotto intermedio di mineralizzazione [8]:



L'attività fotocatalitica è stata calcolata quindi, come la pendenza della retta che descrive la formazione iniziale di acetone, dal momento che, per brevi lassi di tempo, la pendenza di tale retta dà un'indicazione attendibile circa la costante della velocità di formazione del prodotto di reazione [9].

In tali esperimenti, a differenza di quelli in fase liquida, è stato utilizzato un unico reattore (Fig. 3.3). Questo è costituito da un cilindro d'acciaio (1,4 L in volume) coperto da un vetro in quarzo. La sorgente luminosa è una lampada allo xeno (Newport Oriel Instrument, US), avente irradianza di circa 30 W/m^2 nel range UVA. Il reattore è collegato ad uno spettrometro FTIR (Perkin Elmer Spectrum BX, US) e ad una bombola di aria sintetica, il cui flusso all'interno del reattore, garantisce una umidità relativa, a 23°C , del 25-30% nel sistema

reagente. I campioni sono stati preparati mescolando 0,1 g di ciascuna polvere con 1,5 g di butanolo in una capsula di Petri avente diametro di 6 cm; i campioni ceramici, invece, sono stati semplicemente posti all'interno del reattore. La distanza fra la lampada ed i campioni, siano essi polveri o campioni ceramici, è di 6 cm. Ogni esperimento è stato condotto iniettando 3 μL di isopropanolo (corrispondenti a circa 700 ppm in fase gas) nel reattore. Il tempo totale di reazione è stato fissato a 540 min per le polveri e 720 min per i campioni ceramici. Durante ogni esperimento, la lampada è stata accesa una volta trascorsi 60 min dall'iniezione dell'isopropanolo, perché l'adsorbimento del gas da parte delle polveri giunga a termine. La degradazione dell'isopropanolo e la conseguente formazione-degradazione dell'acetone sono state seguite monitorando i loro picchi, rispettivamente a 951 cm^{-1} e 1207 cm^{-1} , nella regione IR per mezzo dello spettrofotometro FTIR di cui sopra.

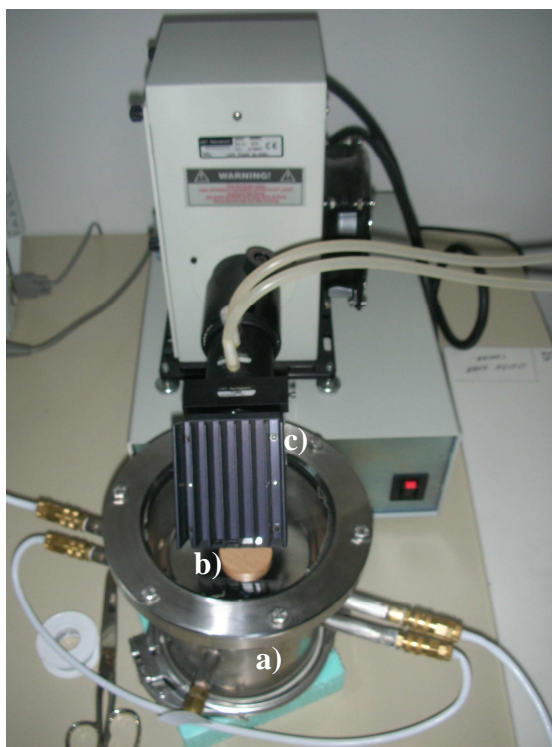


Fig. 3.3 – Reattore per i test di fotocatalisi in fase gas: a) reattore; b) campione; c) lampada UV.

Riferimenti bibliografici

- [1] A. Nuzzo: Valutazione dell'attività fotocatalitica di materiali attivati con TiO₂, 2005, pp 17-19, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Bologna, Facoltà di Ingegneria, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Mineraria e delle Tecnologie Ambientali, Corso di Laurea di Ingegneria Chimica.
- [2] UNI, sito web: <http://www.uni.com/it/>
- [3] Italcementi, sito web:
<http://www.italcementi.it/ITA/Prodotti+servizi+e+qualita/Prodotti+Fotocatalitici/Fotocatalisi/>
- [4] ISO, sito web: <http://www.iso.org/iso/home.htm>
- [5] I. Othman, R.M. Mohamed e F.M Ibrahim: Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO₂. *J. Photoch. Photobio. A*, 189, 2007, 80-85.
- [6] Z. Yi, J. Liu, W. Wei, J. Wang e S.W. Lee: Photocatalytic performance and microstructure of thermal-sprayed nanostructured TiO₂ coatings. *Ceram. Int.*, 34, 2008, 351-357.
- [7] M. Wildner, M. Andrut e C.Z. Rudowicz: Optical Absorption Spectroscopy in Geosciences, Part I: Basic Concepts of Crystal Field Theory, in EMU Notes in Mineralogy, vol. 6, 2004, p. 93. A. Beran e E. Libowitzky (Eds.), Eötvös University Press, Budapest, HU.
- [8] Y. Ohko, A. Fujishima e K. Hashimoto: Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO₂ film photocatalyst. *J. Phys. Chem. B*, 102, 1998, 1724-1729.
- [9] S. Senthilkumaar, K. Porkodi e R. Vidyalakshmi: Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ via ultrasonic irradiation. *J. Photoch. Photobio. A*, 170, 2005, 225-232.

CAPITOLO 4

CARATTERIZZAZIONE DELLE MATERIE PRIME E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI CON BIOSSIDO DI TITANIO

4.1 Introduzione

Al fine di verificare la possibilità o meno di impartire la proprietà fotocatalitica con TiO_2 a materiali ceramici da utilizzare come componenti per edilizia, è stato preso in esame un impasto per laterizi. Tali materiali ceramici, necessitando di basse temperature di sinterizzazione, risultano particolarmente idonei alla sperimentazione, poiché limitano l'indesiderata trasformazione di fase anatasio-rutilo ($A \rightarrow R$). Quindi, partendo da una miscela di argille industriali per laterizi, vi sono stati aggiunti quattro diversi tipi di ossido di titanio commerciale, con caratteristiche diverse (forma e dimensione delle particelle, superficie specifica, rapporto anatasio/rutilo) ed una nanosospensione di TiO_2 .

L'impasto argilloso, denominato W, dal punto di vista della composizione chimica, è caratterizzato da un elevato contenuto in CaO e Fe_2O_3 . A tale impasto, sono state miscelate con due differenti tecniche le polveri di TiO_2 , nelle misure del 2,5% e del 7,5% in peso. La nanosospensione è stata aggiunta solamente tramite spraying sulla superficie dei campioni ceramici. Successivamente, gli impasti addizionati di biossido di titanio ed il campione non addizionato di riferimento, sono stati sinterizzati a tre diverse temperature: 900, 950 e 1000 °C in aria. Infine è stata testata in fase acquosa l'attività fotocatalitica dei campioni preparati.

4.2 Materiali e loro caratterizzazione

4.2.1 Materie prime ceramiche

L'impasto argilloso, utilizzato industrialmente per laterizi, denominato W, utilizzato nel lavoro di tesi ed al quale sono state poi applicate le polveri di titania, è stata caratterizzata chimicamente tramite spettroscopia atomica al plasma (ICP-AES, Optima 3200 XL, Perkin Elmer, US) e dal punto di vista mineralogico tramite diffrazione dei raggi X (Philips PW 3830, NL), utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), intervallo angolare $2^\circ\text{--}50^\circ 2\theta$, passo di scansione $0,02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ e conteggio di 1 secondo per passo di scansione. La composizione chimico-mineralogica è riportata nella Tabella 4.1, mentre lo spettro di diffrazione in Fig 4.1. L'impasto argilloso è particolarmente ricco in Fe_2O_3 (6,37%) e CaO (11,86%), quest'ultimo si riflette nella forte presenza di carbonato di calcio. Per contro, mineralogicamente, l'argilla è povera di cloriti e illite.

La distribuzione granulometrica dell'impasto argilloso è stata misurata con un granulometro laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, GB). L'argilla ha una distribuzione granulometrica piuttosto regolare.

Analisi chimica		
Elementi	%	Composizione mineralogica
L.O.I.	14,48	quarzo
CO_2	9,30	calcite
SiO_2	48,27	albite
Al_2O_3	12,03	illite
TiO_2	0,66	(Mg, Fe)-cloriti
Fe_2O_3	6,37	muscovite
CaO	11,86	caolinite
MgO	3,28	feldspato potassico
K_2O	1,77	interlaminati smectitici
Na_2O	0,72	
CaCO_3	21,20	

Tabella 4.1 – Composizione chimico-mineralogica dell'impasto W.

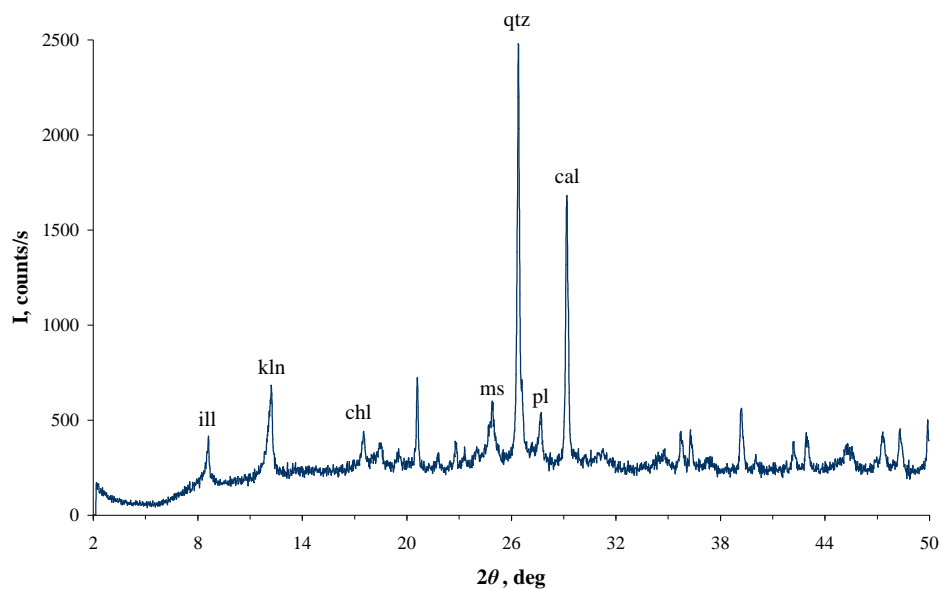


Fig. 4.1 – Spettro di diffrazione dell'impasto argilloso W. Sigle: *ill* = illite; *kln* = caolinite; *chl* = cloriti; *ms* = muscovite; *qtz* = quarzo; *pl* = plagioclasti; *cal* = calcite.

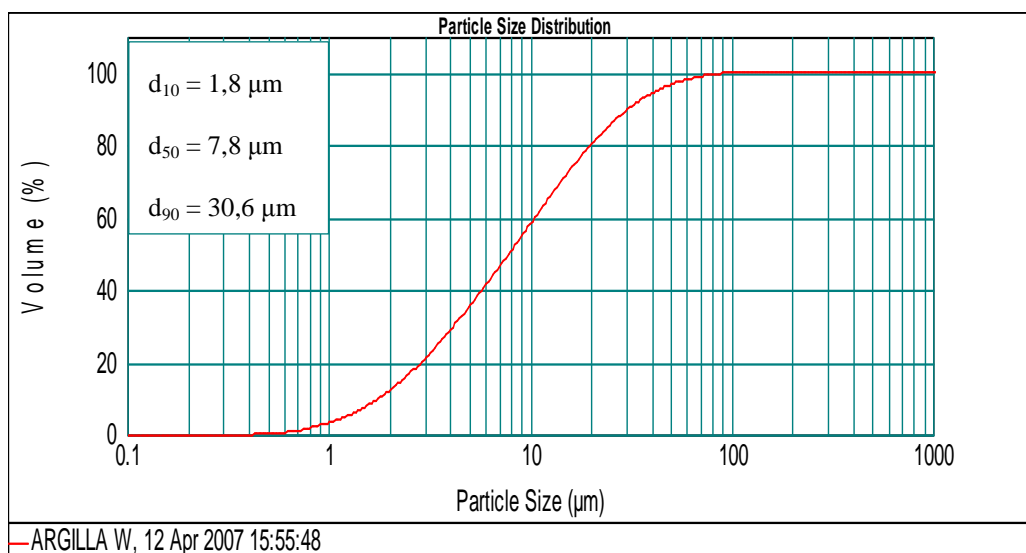


Fig. 4.2 – Distribuzione granulometrica dell'impasto argilloso W.

4.2.2 Polveri di biossido di titanio

Sono state utilizzate, come fotocatalizzatori, quattro polveri commerciali di titania, differenti per forma e dimensione delle particelle, superficie specifica e rapporto anatasio/rutilo. Le polveri utilizzate sono state fornite da: Sigma-Aldrich (Titanium(IV) oxide), Cosmo Chemical (KA-100 e KA-300) ed Evonik (Aeroxide TiO₂ P25). In questo lavoro, sono state chiamate, rispettivamente *A*, *B*, *C* e *D*.

Dette polveri di titania sono state caratterizzate mineralogicamente tramite diffrazione dei raggi X (XRD), utilizzando il diffrattometro Philips PW 3830 (NL). Le raccolte dati sono state eseguite utilizzando la radiazione CuK $\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5406$ Å), intervallo angolare 15°–95° 2θ , passo di scansione 0,02° 2θ s⁻¹ e conteggio di 9 secondi per passo di scansione. La struttura mineralogica delle polveri non trattate termicamente è stata ottenuta raffinando i dati degli spettri di diffrazione tramite metodo Rietveld, utilizzando il software GSAS-EXPGUI [1,2]. I parametri atomici iniziali di anatasio e rutilo sono stati ottenuti da Howard et al. [3], assumendo per l'anatasio il gruppo spaziale $I4_1/amd$ e per il rutilo il gruppo spaziale $P4_2/mnm$. La dimensione media del dominio di diffrazione coerente è stata calcolata utilizzando la formula di Scherrer (1), con la correzione di Warren (2), per minimizzare il contributo degli errori strumentali sull'allargamento del picco di diffrazione [4], applicata ai piani cristallografici (101) dell'anatasio e (110) del rutilo:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

dove t è la dimensione media del dominio di diffrazione, k la costante di Scherrer (0,9), λ la lunghezza d'onda della radiazione X incidente, θ l'angolo di Bragg e β l'ampiezza a mezza altezza (FWHM) ottenuta sottraendovi il contributo strumentale, calcolato utilizzando lo standard LaB₆ (NIST SRM 660a):

$$\beta^2 = \beta_M^2 - \beta_S^2 \quad (2)$$

dove β_M è il valore di FWHM misurato e β_S il contributo strumentale su FWHM.

Le caratteristiche delle polveri sono riportate in Tabella 4.2. Le polveri, in seguito, sono state trattate termicamente seguendo gli stessi cicli termici dei dischetti formati con l'impasto argilloso *W* e la quantità relativa di anatasio e rutilo formati è stata determinata utilizzando l'equazione di Spurr-Myers [5], utilizzando dati di diffrazione dei raggi X, raccolti con questi estremi: intervallo angolare 10° – 70° 2θ , passo di scansione $0,02^\circ$ 2θ s^{-1} e conteggio di un secondo per passo di scansione.

La morfologia delle polveri è stata investigata tramite microscopio elettronico a scansione (SEM, Zeiss EVO 40, DE) dotato di microanalisi per spettrometria di raggi X a dispersione di energia (EDS, Inca, Oxford Instruments, GB); la loro superficie specifica è stata ottenuta con il metodo BET (Brunauer Emmet Teller) utilizzando N_2 come gas adsorbente (Flowsorb II 2300 Micromeritics, US).

Dalle micrografie SEM delle polveri (Fig. 4.3), si nota come tutte le polveri siano fortemente agglomerate. In particolare, la polvere *A*, nonostante contenga una piccola quantità di rutilo (2,3%), morfologicamente è molto simile alla polvere *B*, la quale contiene solamente anatasio; ambedue le polveri posseggono simili valori di area superficiale e forma delle particelle subsferica. Il loro range dimensionale è 96–140 nm. Le particelle della polvere *C*, invece, hanno forma allungata ed ogni particella secondaria è composta da più particelle primarie aventi dimensioni minori (55 nm). La polvere *D* è nanometrica, di conseguenza è anche quella ad avere maggior superficie specifica e contiene la maggior quantità di rutilo (15,1%).

Campione	Parametri di cella					Dimensione media	
	dell'antasio		anatasio (%)	rutilo (%)	S_{BET} (m^2g^{-1})	dei cristalliti (nm)	
	a (Å)	c (Å)				anatasio	rutilo
A	3,7850(1)	9,5144(2)	97,7(1)	2,3(3)	9,6	140	*
B	3,7858(1)	9,5177(2)	100	–	8,9	96	–
C	3,7841(1)	9,5240(3)	100	–	17,0	55	–
D	3,7887(2)	9,5149(6)	84,9(1)	15,1(4)	50,0	23	35

Tabella 4.2 – *Caratteristiche fisiche e mineralogiche delle polveri adoperate come fotocatalizzatori.*

* La quantità di rutilo è risultata essere troppo bassa per una misura affidabile.

I valori fra parentesi riportano la deviazione standard, riferita all'ultima cifra decimale.

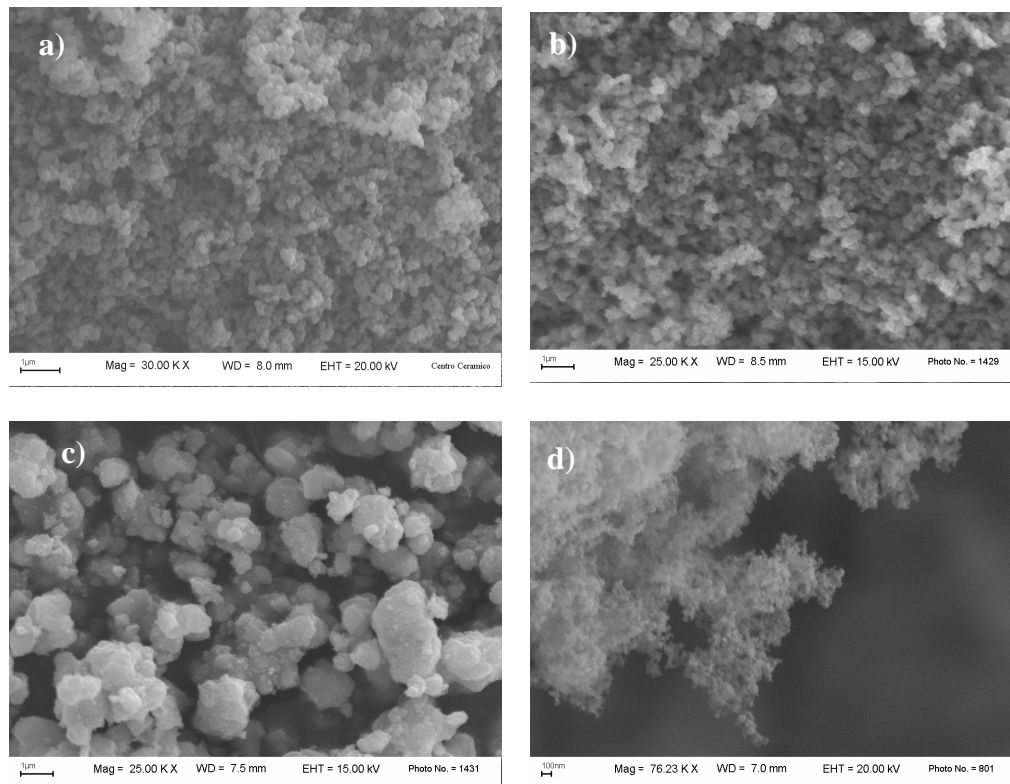


Fig. 4.3 – *Micrografie SEM delle polveri di titania utilizzate come fotocatalizzatori: a) polvere A; b) polvere B; c) polvere C; d) polvere D.*

4.2.3 Nanosospensione di biossido di titanio

La nanosospensione, è stata sintetizzata tramite il metodo dell'idrolisi idrotermale ad alta temperatura in un solvente coordinante (fornita dal Centro Ricerche Colorobbia, Ce.Ri.Col.). In questo lavoro, la nanosospensione è notata col simbolo *E*. Le particelle di TiO_2 sono completamente cristallizzate nella fase anatasio e sono disperse (7%) in glicole dietilenico (DEG). La morfologia delle nanoparticelle è stata investigata tramite FE-SEM (Zeiss Supra 40, DE) e TEM (JEOL JEM 2010, JP), vedi Fig. 4.4; la fase mineralogica è stata determinata tramite diffrazione dei raggi X sulla sospensione precedentemente essiccata. La dimensione dei cristalliti (~20 nm), è stata misurata via Dynamic Light Scattering (DLS) (Malvern Instrument, Zetasizer Nano ZS, GB), trattandosi di nanoparticelle in sospensione.

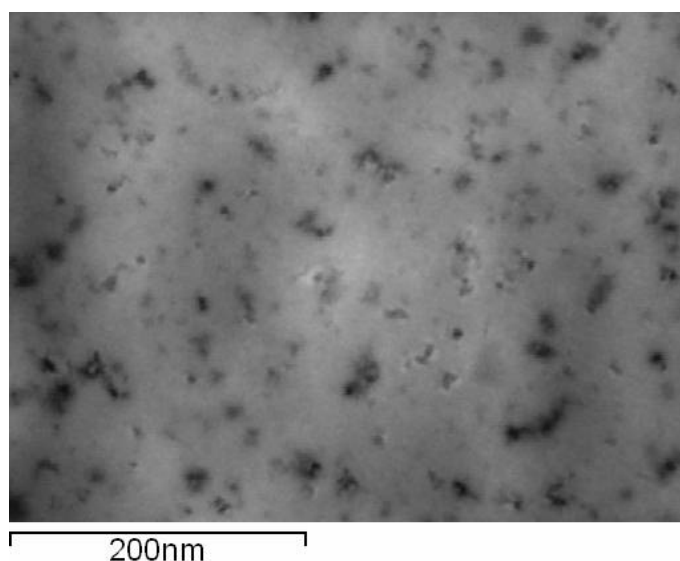


Fig. 4.4 – Micrografia FE-SEM della nanosospensione *E*.

4.3 Preparazione dei campioni ceramici fotocatalitici

I fotocatalizzatori sono stati aggiunti al materiale *W* in due diverse percentuali, 2,5 e 7,5% in peso, seguendo due procedure differenti:

1. le polveri di titania sono state aggiunte a tutta massa all'impasto *W*. L'argilla e la titania aggiunta sono state miscelate ad umido (55% in peso di H₂O deionizzata) per 1 h in un agitatore meccanico ad elica, dopodiché la barbottina ottenuta è stata essiccata in stufa ventilata a 105 °C per 12 h e successivamente disaggregata in un mortaio di porcellana. La polvere è stata setacciata a 125 µm, umidificata (6% H₂O deionizzata), passata nuovamente a setaccio da 800 µm per agglomerarle e favorire la formatura. Infine pressata in una pressa uniassiale alla pressione di 30 MPa. Sono stati così ottenuti dischetti in verde aventi 4,0 cm di diametro. Con lo stesso procedimento sono stati preparati dischetti costituiti del solo impasto *W*, senza aggiungere titania, utilizzati come campioni di riferimento.

2. La seconda procedura ha previsto l'applicazione, ai campioni ceramici, di uno strato superficiale arricchito in TiO₂. È stata preparata una barbottina contenente il 60% di H₂O distillata, 0,5% di deflocculante (Reotan LA), e 2,5 e 7,5% di titania e impasto argilloso *W* (37 e 32% in peso, rispettivamente) con un turbodissolutore (Silverson L4R, US) per un minuto, con lo scopo di distruggere gli aggregati di titania. Successivamente, 0,4 g di tale barbottina sono stati spruzzati con un aerografo sulla superficie dei dischetti in verde, precedentemente umidificati (3% di acqua distillata). Lo stesso procedimento è stato fatto con la nanosospensione, utilizzata come ricevuta (7% in peso) e diluita in modo da ottenere il 2,5% in peso.

I campioni ceramici (con e senza aggiunta di titania) sono stati quindi sinterizzati in un forno muffolato da laboratorio, raggiungendo tre temperature massime: 900, 950 e 1000 °C. La rampa di salita del ciclo termico è la seguente: da temperatura ambiente a 600 °C in 60 °C/h ed un tempo di permanenza di 2 h, da 600 °C alla temperatura massima in 40 °C/h con tempo di permanenza di 4 h, poi raffreddamento naturale fino a temperatura ambiente.

Il comportamento in sinterizzazione dei campioni preparati è stato valutato misurando il loro ritiro lineare e l'assorbimento d'acqua, determinato secondo la norma EN ISO 10545-3 [6].

Inoltre, e la morfologia e la fase cristallina delle particelle di TiO_2 incluse nella matrice ceramica, sono state valutate per mezzo di un microscopio elettronico a scansione (Zeiss EVO 40, DE), dotato di EDS (Inca, Oxford Instruments, GB) e diffrazione dei raggi X (Philips PW 3830, NL), utilizzando questi estremi di raccolta dati: intervallo angolare $10^\circ\text{--}70^\circ\ 2\theta$, passo di scansione $0,02^\circ\ 2\theta\ \text{s}^{-1}$ e conteggio di 1 secondo.

Riferimenti bibliografici

- [1] A.C. Larson e R.B. Von Dreele: General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR, pp.86-748, 2000.
- [2] B.H. Toby: EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.*, 34, 2001, 210-213.
- [3] C.J. Howard, T.M. Sabine e F. Dickson: Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallogr.*, B47, 1991, 462–468.
- [4] H.P. Klug e E.L. Alexander: X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 1974, p. 960, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, New York, US.
- [5] R.A. Spurr e H. Myers: Quantitative analysis of anatase→rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Anal. Chem.*, 5, 1957, 760-62.
- [6] ISO, sito web:
http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?cnumber=18617

CAPITOLO 5

BIOSSIDO DI TITANIO COME FOTOCATALIZZATORE

5.1 Introduzione

Il biossido di titanio, in particolare nella forma cristallina di anatasio, è il semiconduttore più utilizzato per applicazioni di fotocatalisi.

In tale capitolo, viene analizzata la fotoattività delle polveri e della nanosospensione di TiO_2 utilizzate e quella dei materiali ceramici additivati, sia a tutta massa, sia come strato superficiale. È stata, inoltre, analizzata l'influenza che l'aggiunta del biossido di titanio ha sulle caratteristiche mineralogiche dei campioni ceramici sinterizzati. I risultati sono discussi cercando di comprendere i fattori che influenzano la fotoattività (trasformazione di fase $A \rightarrow R$, eventuali reazioni del biossido di titanio con le materie prime dell'impasto ceramico) allo scopo di sviluppare un metodo che sia compatibile col processo ceramico, ma che impartisca, allo stesso tempo, una opportuna attività fotocatalitica al materiale.

5.2 Attività fotocatalitica del biossido di titanio

La fotoattività della titania, sia essa sotto forma di polvere (campioni *A*, *B*, *C* e *D*) o di nanoparticelle in sospensione (*E*), è stata testata in fase liquida. I risultati sono riportati in Fig. 5.1.

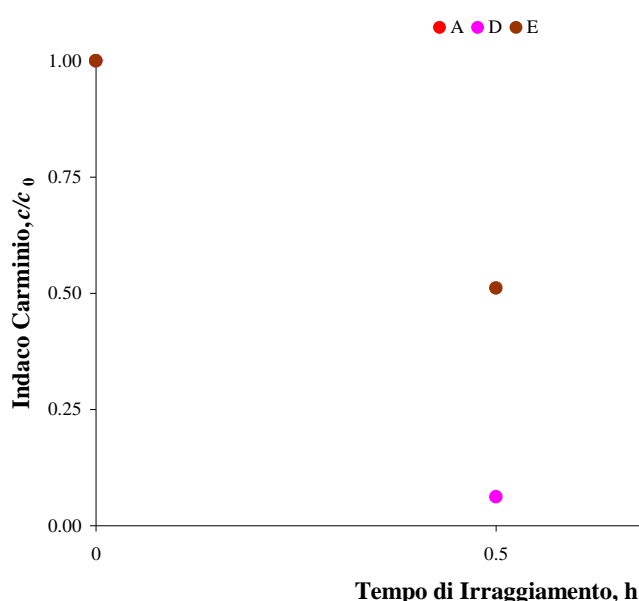


Fig. 5.1 – Fototattività del biossido di titanio, testata in fase liquida.

Fra le polveri, quella che possiede maggiore fotoattività, è la nanopolvere *D*, seguita dalla polvere *A*. La nanosospensione *E*, ha fotoattività intermedia fra la polvere *A* e la nanopolvere *D*.

La polvere *A*, è il peggior fotocatalizzatore della serie, nonostante sia costituita dal 97,7% di anatasio. Ciò è dovuto alle sue dimensioni submicroniche (140 nm) e, di conseguenza, alla non elevata superficie specifica ($9,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

L'elevata fotoattività della polvere *D*, nonostante la non indifferente quantità di rutilo (15,1%), è dovuta, essenzialmente, alle sue dimensioni nanometriche (23 nm l'anatasio, 35 nm il rutilo) ed all'elevata superficie specifica ($50,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

La nanosospensione *E*, ha attività inferiore alla nanopolvere *D*, ma superiore a quella della polvere *A*: anche in questo caso, il fattore dimensione gioca un ruolo fondamentale nella reazione fotocatalitica di mineralizzazione del colorante organico.

5.3 Attività fotocatalitica dei campioni ceramici con biossido di titanio addizionato a tutta massa

Le polveri di titania *A*, *B*, *C* e *D* sono state aggiunte a tutta massa all'impasto argilloso per laterizi *W*, nelle misure del 2,5 e del 7,5%. I campioni cui sono state aggiunte le polveri di biossido di titanio sono indicati con le seguenti sigle: *SA*, *SB*, *SC* e *SD*, mentre il campione di riferimento, senza aggiunta di TiO_2 , è chiamato *S*.

L'aggiunta delle polveri non ha variato in maniera significativa il comportamento in sinterizzazione dei campioni cotti alle tre temperature, rispetto al campione standard *S*. Come è visibile in tabella 5.1 il valore del ritiro lineare dei campioni è nell'intervallo 1,2-1,7%, mentre i valori di assorbimento d'acqua sono inclusi nel range 19-21%; ogni valore in tabella è un valore medio misurato su tre campioni.

Campione	Temperatura, °C	Ritiro, % ess.	H ₂ O, %
<i>S</i>	900	1,3	20,2
	950	1,2	20,3
	1000	1,3	20,6
<i>SA 2,5</i>	900	1,3	20,0
	950	1,3	20,0
	1000	1,4	20,1
<i>SA 7,5</i>	900	1,4	20,8
	950	1,5	21,0
	1000	1,6	20,9
<i>SB 2,5</i>	900	1,3	19,8
	950	1,3	20,0
	1000	1,4	20,2
<i>SB 7,5</i>	900	1,6	20,1
	950	1,6	20,5
	1000	1,7	19,3
<i>SC 2,5</i>	900	1,3	19,8
	950	1,3	20,1
	1000	1,4	20,2
<i>SC 7,5</i>	900	1,4	20,6
	950	1,4	20,6
	1000	1,5	20,6

Tabella 5.1 – Valori percentuali di ritiro lineare e assorbimento d'acqua, in funzione della temperatura, dei campioni ceramici per il campione standard e per i campioni additivati a tutta massa con le polveri di TiO_2 .

La fotoattività dei campioni ceramici è stata testata in fase liquida, in un opportuno reattore (cfr. Capitolo 3). L'andamento dell'efficienza percentuale di fotodegradazione ($\eta\%$) dei campioni sinterizzati alle tre temperature, rispetto al tempo di irraggiamento, è riportato nelle Fig. 5.2 e 5.3, rispettivamente, per aggiunte di titania del 2,5 e 7,5%.

Già a 900 °C e con l'aggiunta del 2,5% di titania, il valore dell'efficienza di fotodegradazione aumenta per tutti i campioni, rispetto allo standard *S* di riferimento. I campioni più efficaci, nel mineralizzare il colorante organico sotto irraggiamento UVA, sono i campioni *SB* e *SD* sinterizzati a 900 °C; essi raggiungono, infatti, valori di η pari a 71% e 72%, rispettivamente. Aumentando la temperatura di sinterizzazione a 950 °C, l'efficienza di fotodegradazione diminuisce per tutte le polveri: a questa temperatura, il campione che agisce da miglior fotocatalizzatore è il campione *SD*, il cui valore di η è pari a 47%, sensibilmente inferiore a quanto ottenuto a 900 °C. A 1000 °C, l'efficienza di fotodegradazione diminuisce ulteriormente per tutto il set di campioni, tanto da poter affermare che a questa temperatura e con l'aggiunta al 2,5% di TiO_2 , nessun campione agisce da fotocatalizzatore.

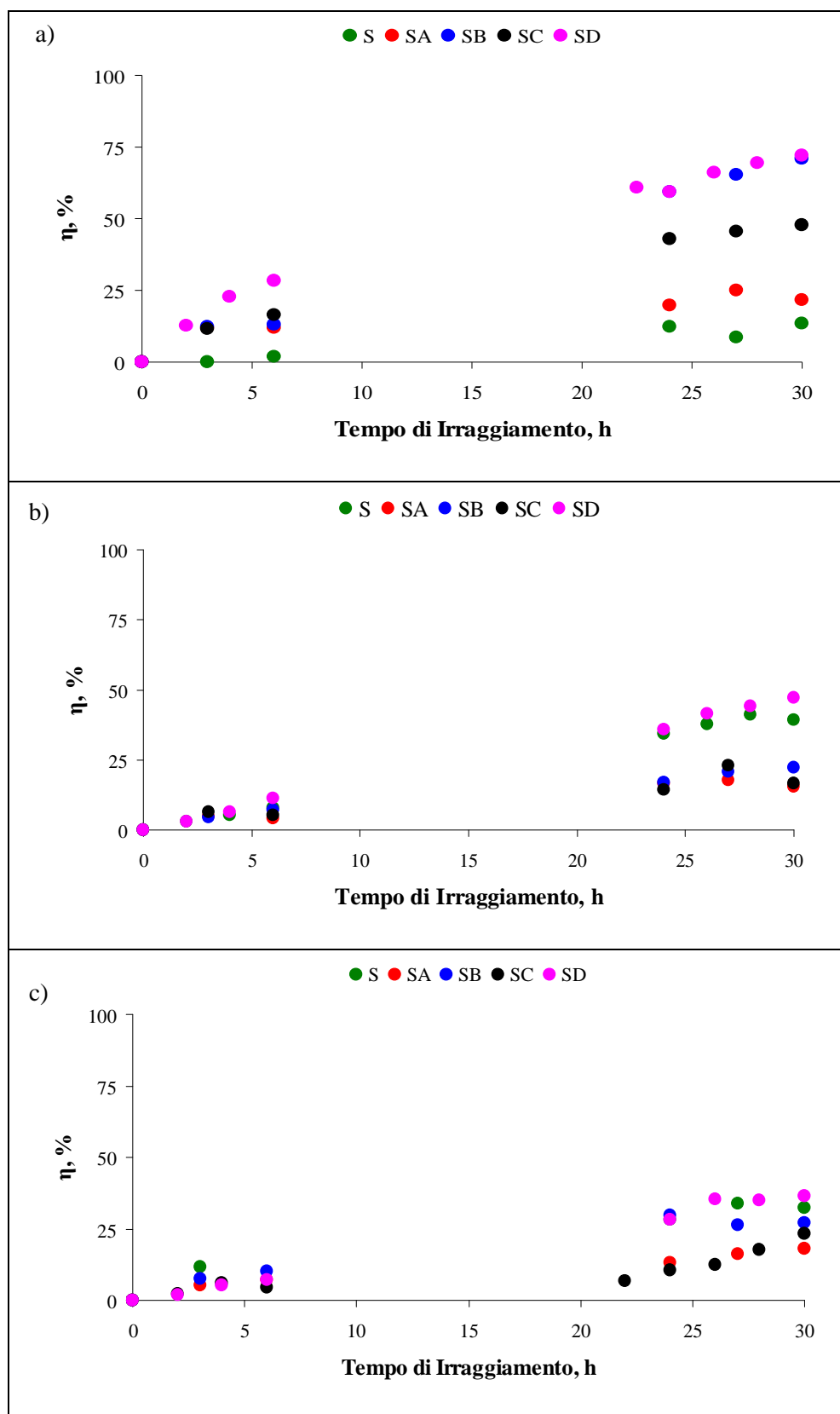


Fig. 5.2 – Efficienza di fotodegradazione η , in funzione del tempo di irraggiamento, dei campioni ceramici addizionati del 2,5% **a tutta massa** delle polveri di titania: a) 900 °C; b) 950 °C; c) 1000 °C.

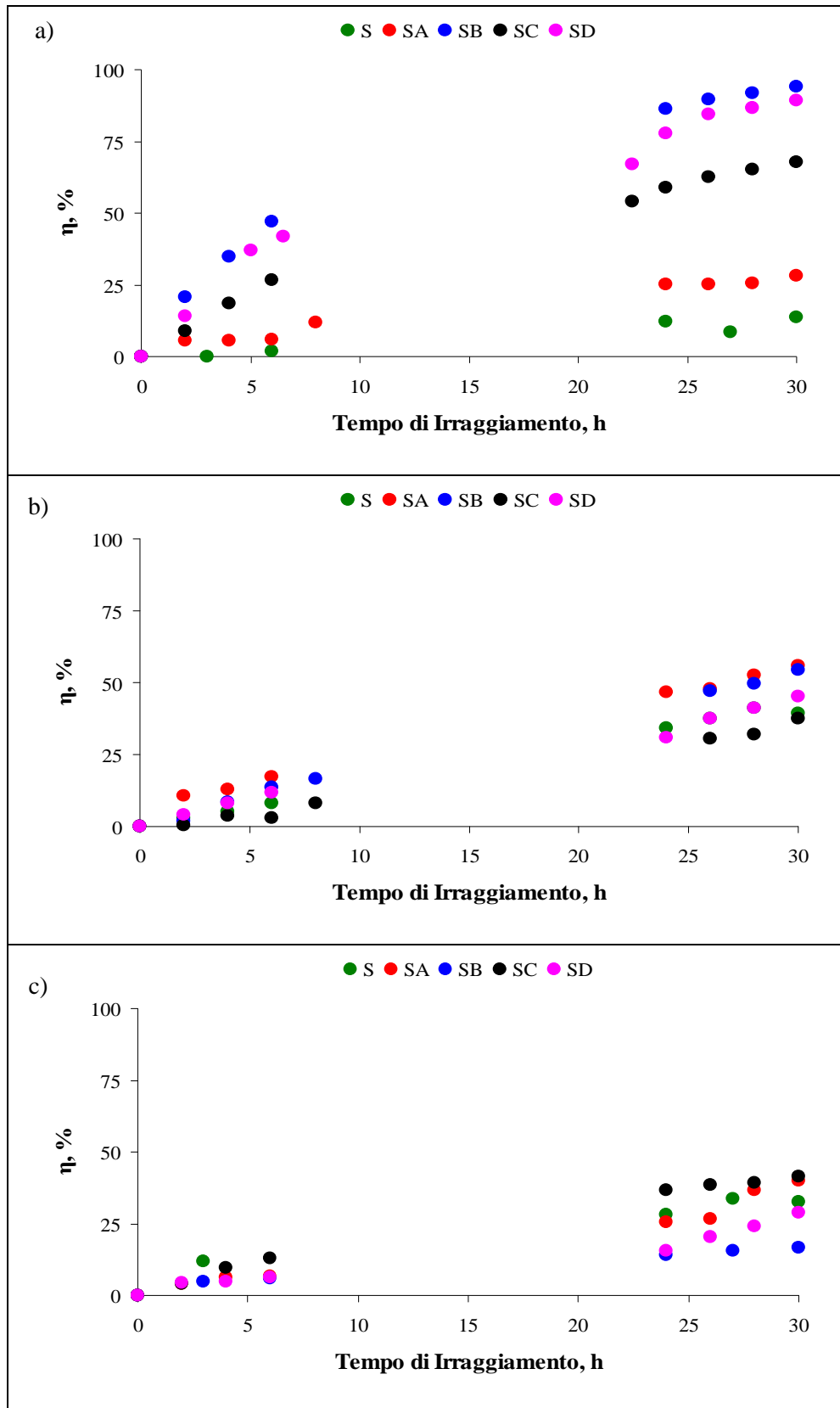


Fig. 5.3 – Efficienza di fotodegradazione η , in funzione del tempo di irraggiamento, dei campioni ceramici addizionati del 7,5% **a tutta massa** delle polveri di titania: a) 900 °C; b) 950 °C; c) 1000 °C.

Aggiungere il 7,5% di TiO_2 (Fig. 5.3), causa un considerevole aumento del valore di η , rispetto ai campioni addizionati del 2,5%: la fotodegradazione è quindi favorita, anche se tale aumento non è direttamente proporzionale alla quantità di biossido di titanio aggiunto. Anche in questo caso, alla temperatura di 900 °C, i migliori fotocatalizzatori sono i campioni *SB* e *SD*, che raggiungono, dopo 30 ore di irraggiamento UVA, valori di η pari a 94% e 89%. Notevole anche l'aumento di fotoattività del campione *SC*, che passa dal 48% al 68% con l'aumento della percentuale aggiunta nell'impasto ceramico dal 2,5% al 7,5%. Il peggior fotocatalizzatore è ancora una volta il campione *SA*, che raggiunge il 28% di efficienza di fotodegradazione. Anche in questo caso, con l'aumentare della temperatura di sinterizzazione da 900 a 950 °C, diminuisce la fotoattività, quasi dimezzandosi per tutta la serie di campioni. A 1000 °C, ancora una volta, nessun campione agisce da fotocatalizzatore.

5.4 Attività fotocatalitica dei campioni ceramici con strato superficiale contenente biossido di titanio

L'andamento del valore di η , rispetto al tempo di irraggiamento dei campioni cui è stata spruzzata uno strato superficiale costituito dalla barbotina formata da impasto di argilla *W* e titania (aggiunta al 2,5% e 7,5%) e acqua, è riportato nelle Fig. 5.4 e 5.5. I campioni cui è stata spruzzata la barbotina addizionata delle polveri di biossido di titanio sono chiamati *SA*, *SB*, *SC* e *SD*, mentre il campione cui è spruzzata la barbotina addizionata di nanosospensione è chiamato *SE*. Il campione di riferimento, senza aggiunta di TiO_2 , è siglato col simbolo *S*.

A 900 °C, la polvere *A* che, aggiunta a tutta massa possiede una fotoattività molto debole ($\eta = 22\%$), quando spruzzata migliora notevolmente il suo rendimento ($\eta = 62\%$). Il campione cui è stata aggiunta la polvere *B* (2,5%), raggiunge il 92% di efficienza di fotodecomposizione η (Fig. 5.4). La nanosospensione (campione *SE*), pur mostrando una efficienza di fotodecomposizione minore rispetto al campione più attivo (*SB*), segue comunque l'andamento dei campioni *SC* e *SD* (valori di η prossimi a 80%).

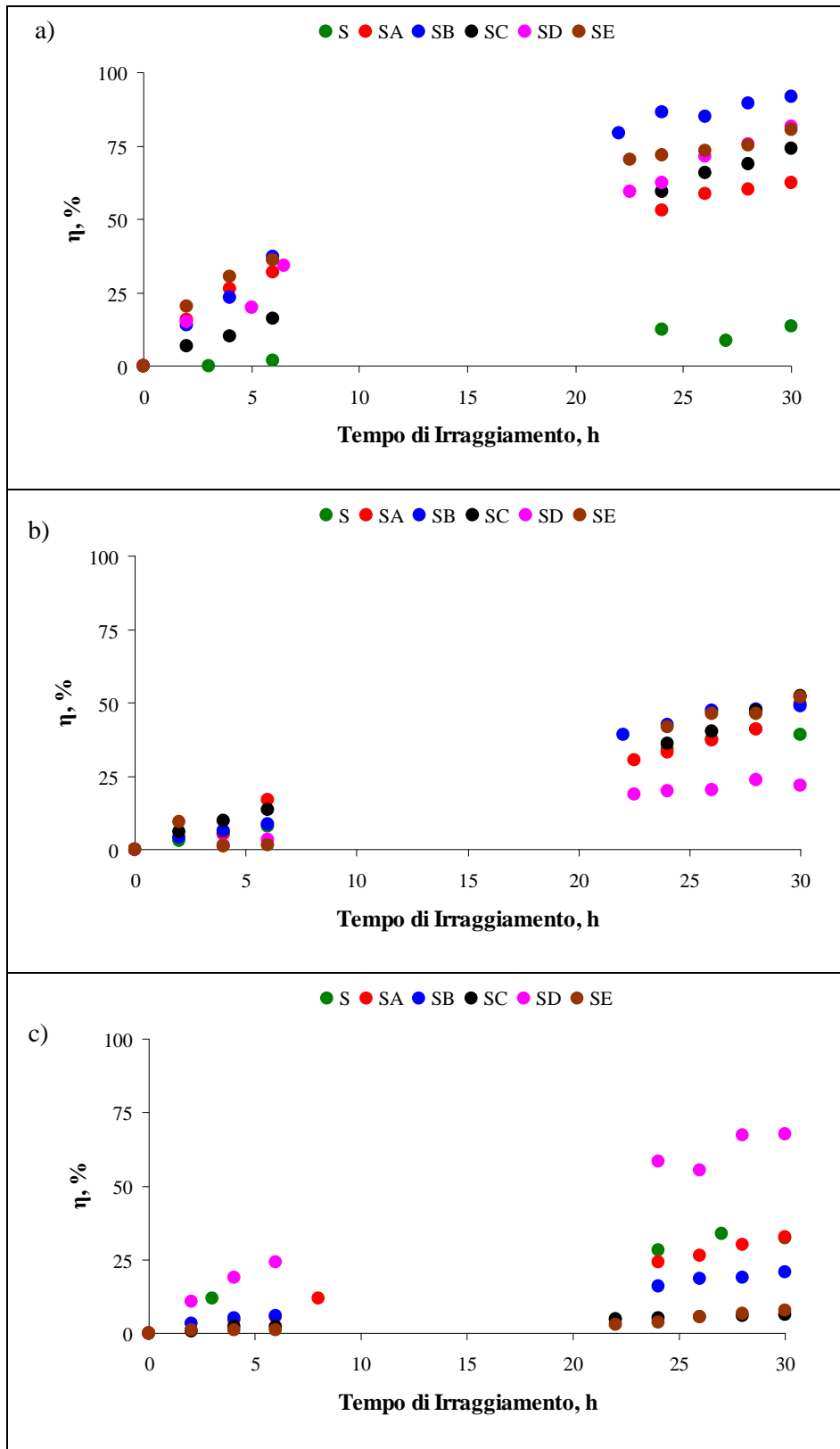


Fig. 5.4 – Efficienza di fotodegradazione η , in funzione del tempo di irraggiamento, dei campioni ceramici cui è stata *spruzzata* in superficie la barbottina addizionata del 2,5% delle polveri e della nanosospensione di titanio: a) 900 °C; b) 950 °C; c) 1000 °C.

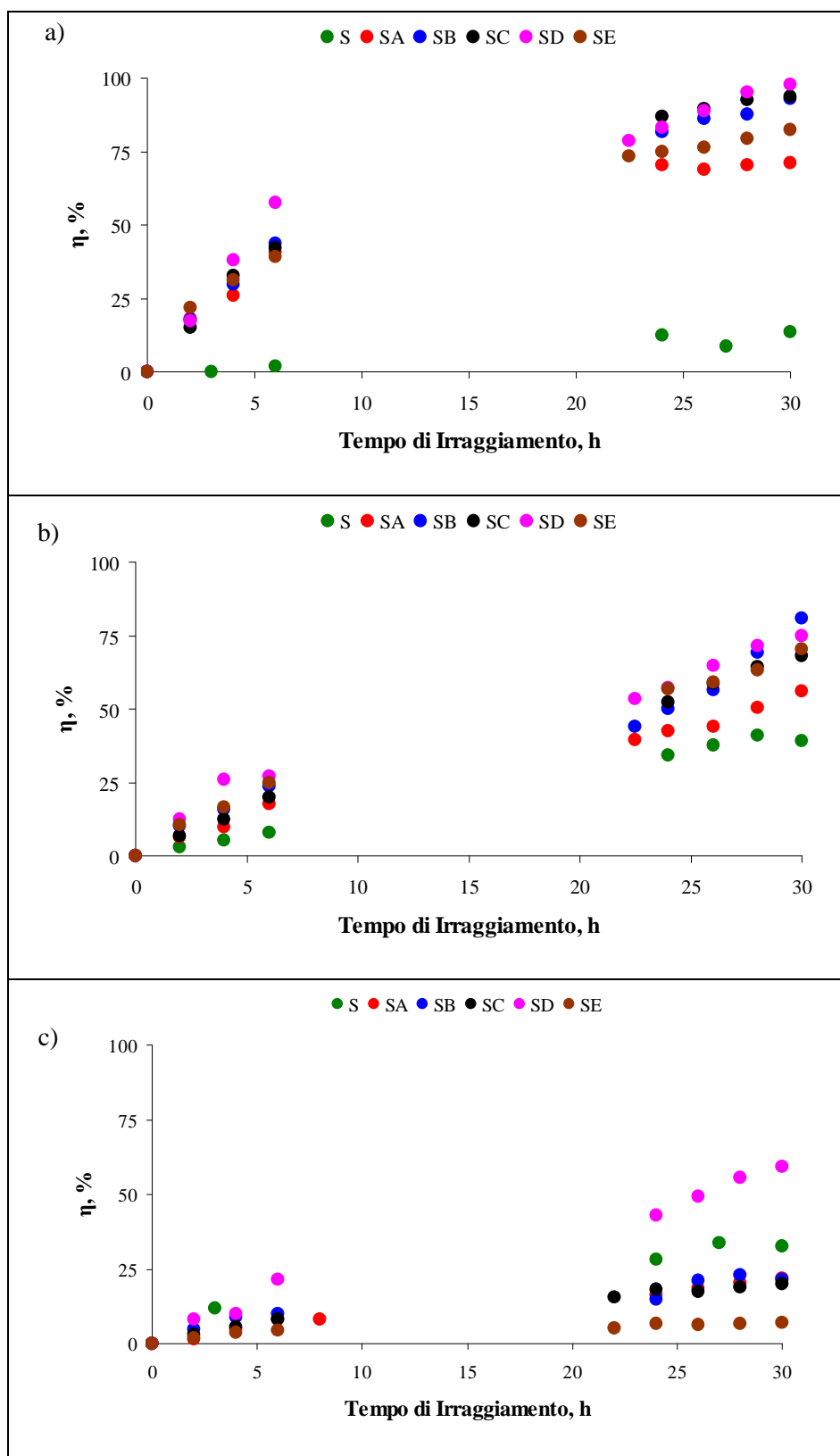


Fig. 5.5 – Efficienza di fotodegradazione η , in funzione del tempo di irraggiamento, dei campioni ceramici cui è stata **spruzzata** in superficie la barbottina addizionata del 7,5% delle polveri e della nanosospensione di titania: a) 900 °C; b) 950 °C; c) 1000 °C.

A 950 °C, la fotoattività diminuisce (i valori di η sono prossimi a 50%), come nel caso dei campioni cui è aggiunto TiO_2 a tutta massa.

Alla temperatura di 1000 °C, si abbassano sensibilmente i valori di η di tutti i campioni, tranne nel caso del campione *SD* (68%).

Con l'aggiunta del 7,5% di polveri di titania e 7% di nanosospensione nella barbottina (Fig. 5.5), si ottengono i migliori risultati di mineralizzazione del colorante organico. Per quel che riguarda i campioni sinterizzati a 900 °C, il campione *SD* degrada completamente il colorante organico dopo 30 ore di irraggiamento; i campioni *SB* e *SC* sono molto vicini al raggiungere la completa fotodecomposizione ($\eta = 93\%$ e 94% , rispettivamente). Anche l'attività fotocatalitica del campione *SE* è significativa ($\eta = 82\%$), nonostante la percentuale in peso di TiO_2 presente nella barbottina spruzzata sulla superficie dei campioni ceramici sia leggermente minore. Il peggior fotocatalizzatore della serie è il campione *SA* ($\eta = 71\%$). L'aumento della temperatura di sinterizzazione a 950 °C provoca una contenuta diminuzione della fotoattività: essa è nell'intervallo 81%–68% per i campioni *SB*, *SC*, *SD* e *SE*. A 1000 °C, nessun campione degrada la sostanza organica, tranne il campione *SD* ($\eta = 59\%$), come nel caso dell'addizione del 2,5%.

5.5 Composizione mineralogica dei campioni

In Fig. 5.6 è riportato, quantitativamente, l'andamento della trasformazione di fase $A \rightarrow R$ delle quattro polveri prese in esame, trattate termicamente con il medesimo ciclo termico adottato per i campioni ceramici. La transizione di fase, per le polveri *A*, *B* e *C*, comincia alla temperatura di 950 °C; a 1000 °C la transizione di fase è completa per la polvere *C*, nelle polveri *A* e *B* la quantità di rutilo è del 89,3% e 14,2%, rispettivamente. La polvere *D* segue un andamento completamente differente: alla temperatura di 900 °C la transizione di fase $A \rightarrow R$ è già completata. Tali risultati sono in accordo con quanto riportato in letteratura: essendo la trasformazione di fase $A \rightarrow R$ un processo di nucleazione-crescita, esso è promosso da elevati valori di superficie specifica [1]. Ciò è particolarmente evidente per la polvere *D*, la quale, avendo superficie specifica di $50,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, alla temperatura di 900 °C è completamente trasformata in rutilo.

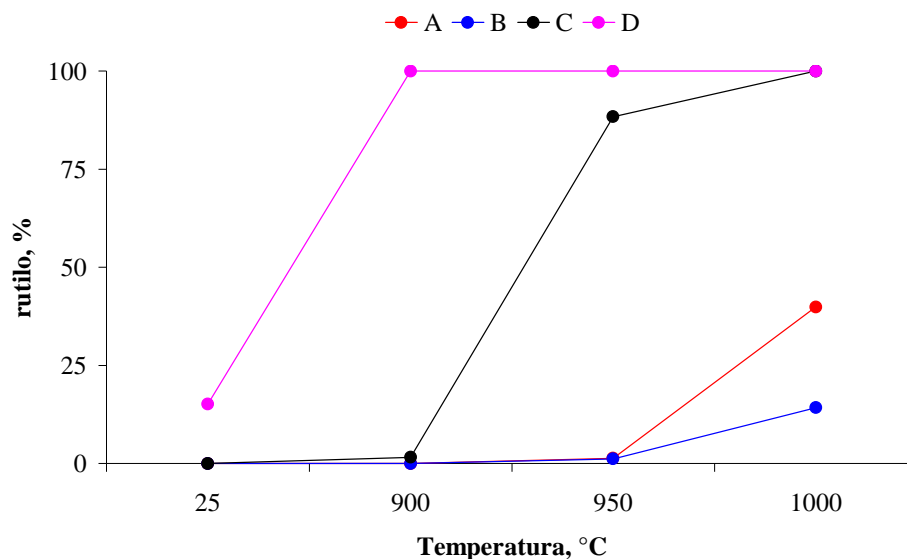


Fig 5.6 – Percentuale in peso di rutilo, in funzione della temperatura, delle quattro polveri di titania prese in esame e trattate termicamente alle tre diverse temperature.

Il campione ceramico standard, *S*, sinterizzato a 900 e 950 °C è composto, mineralogicamente, da: quarzo, clinopirosseni, plagioclasì, gehlenite, pseudobrookite ed ematite, quest'ultima presente in tracce. A 1000 °C, scompaiono sia la gehlenite, sia l'ematite. I siti ricchi in calcio legati alla formazione della gehlenite diminuiscono per la migrazione dello ione Ca^{2+} e nella fase vetrosa [2] e nei clinopirosseni e plagioclasì di neoformazione; inoltre, il Fe^{3+} entra in soluzione solida nei clinopirosseni.

La composizione mineralogica dei campioni ove è stata aggiunta titania è riportata in Tabella 5.2. I campioni *SA*, *SB* e *SC* hanno una composizione mineralogica simile: a 900 °C, è presente solo anatasio, oltre alle fasi presenti in *S*.

A 950 °C, il TiO_2 è presente e come anatasio e come rutilo; il CaO residuo dalla decomposizione della calcite presente in origine nell'argilla *W*, reagisce con il TiO_2 a formare perovskite (CaTiO_3).

Alla temperatura di 1000 °C, il biossido di titanio è presente, nei campioni ceramici cui è addizionato, unicamente come rutilo; inoltre, aumentano le quantità di perovskite e pseudobrookite, formatesi per reazione del biossido di titanio, rispettivamente con CaO e Fe_2O_3 presenti nell'impasto argilloso *W*.

Fase cristallina	900 °C		950 °C		1000 °C	
	<i>SA, SB, SC</i>	<i>SD</i>	<i>SA, SB, SC</i>	<i>SD</i>	<i>SA, SB, SC</i>	<i>SD</i>
quarzo	●	●	●	●	●	●
clinoprosseni	●	●	●	●	●	●
plagioclasì	●	●	●	●	●	●
gehlenite	●	●	●	●	—	—
anatasio	●	—	●	—	—	—
rutilo	—	●	●	●	●	●
pseudobrookite	—	—	—	—	●	●
ematite	●	●	—	—	—	—
perovskite	—	—	●	●	●	●

Tabella 5.2 – Composizione mineralogica dei campioni sinterizzati contenenti titania.

5.6 Analisi microstrutturale

Dal momento che la fotocatalisi è un fenomeno di superficie, si sono eseguite osservazioni microstrutturali con il SEM sulla superficie dei campioni sinterizzati. Dalle micrografie SEM si evince come, nei campioni cui è stata aggiunta titania a tutta massa, questa sia presente sotto forma di agglomerati, di dimensioni submicroniche, come visibile in Fig. 5.7. E tutto ciò è coerente con il metodo di preparazione, avendo utilizzato per la miscelazione delle materie prime della barbotina, un agitatore meccanico ad elica, poco efficace nel distruggere gli aggregati di polvere di titania presenti.

Diversamente, la titania presente sulla superficie dei campioni ove questa è stata spruzzata: la miscelazione con il turbodissolutore ha permesso di disaggregare in maniera più efficace gli agglomerati di biossido di titanio, prova ne sia la loro miglior dispersione, come visibile nelle Figg. 5.8 e 5.9. In questo modo, un numero maggiore di particelle singole o agglomerati di titania è disponibile sulla superficie dei campioni, permettendo migliori prestazioni di foto-ossidazione del colorante organico.

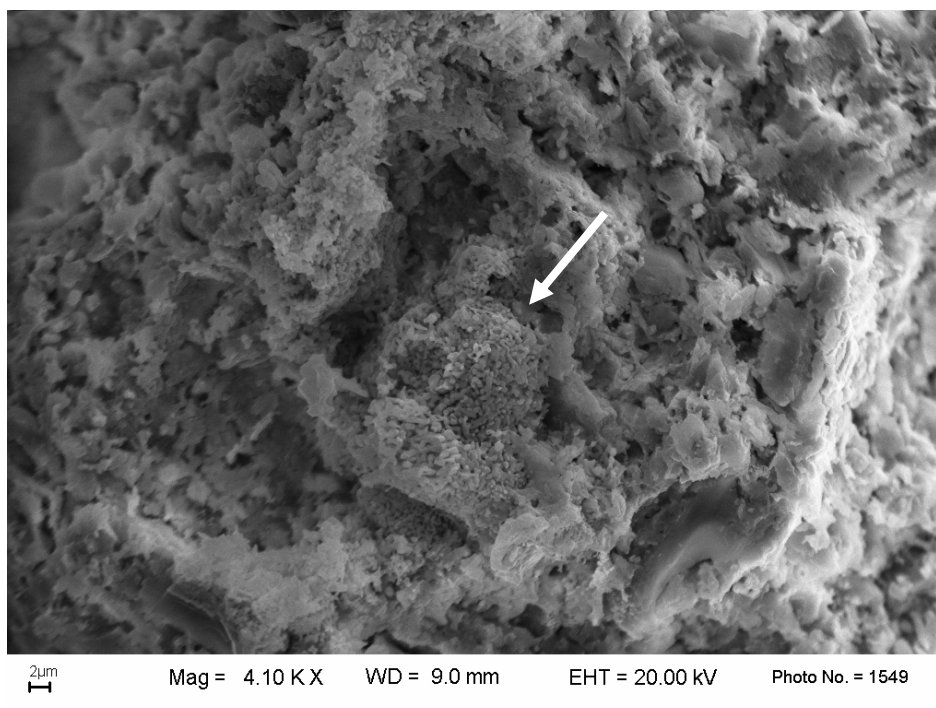


Fig. 5.7 – Micrografia SEM del campione SA addizionato del 7,5% di TiO_2 a tutta massa e sinterizzato a 900 °C: la freccia bianca indica un agglomerato di titania.

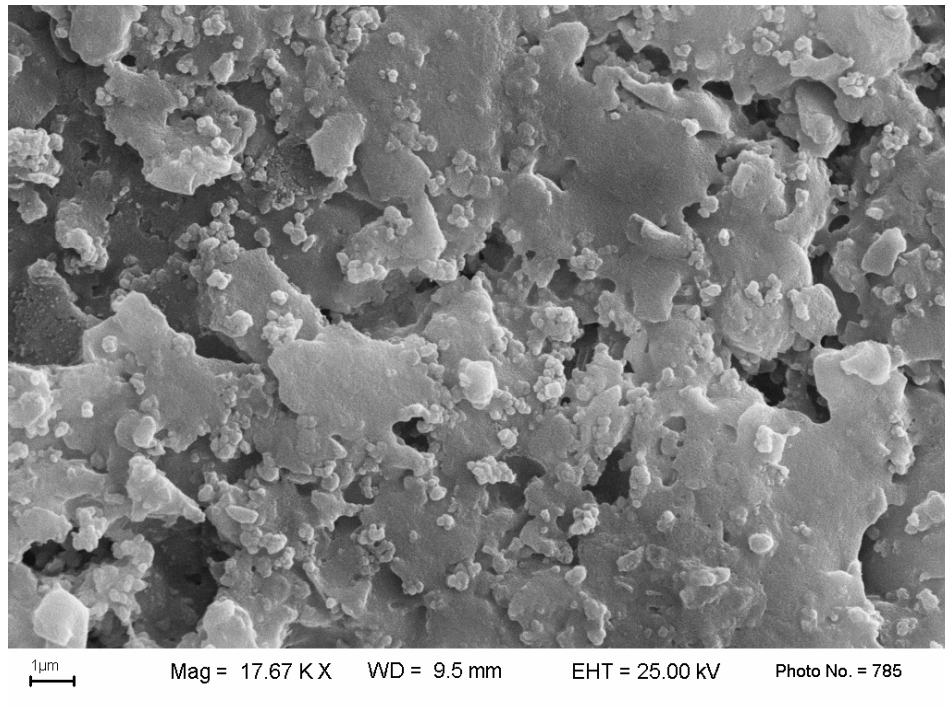


Fig. 5.8 – Micrografia SEM della superficie del campione SA cui è stata spruzzata la barbotina contenente il 7,5% di TiO₂ e sinterizzato a 900°C: le particelle subsferiche più chiare sono costituite da titania.

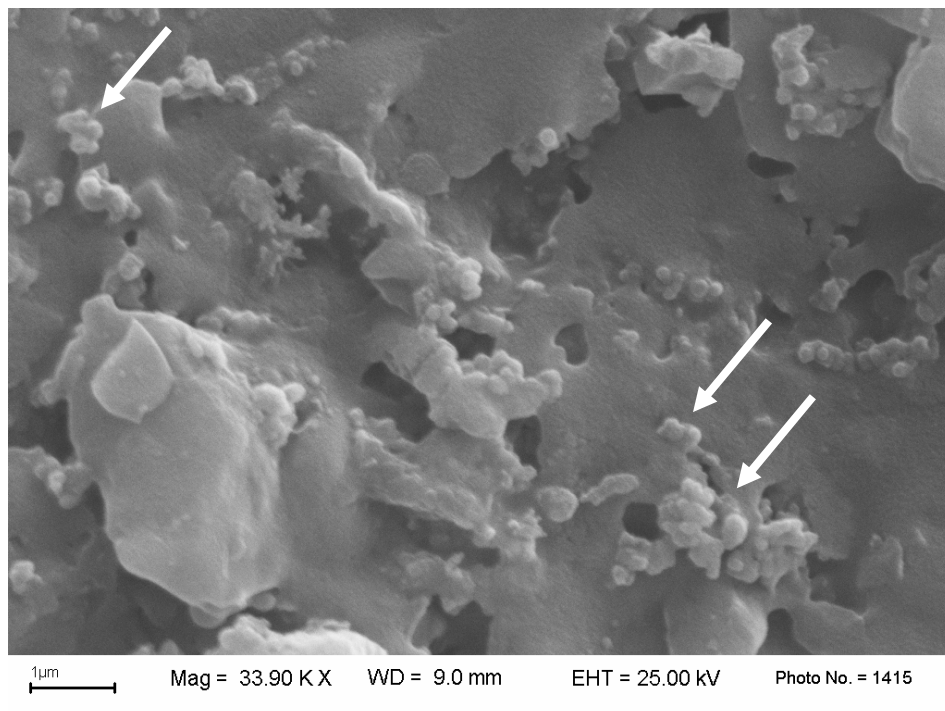


Fig. 5.9 – Ingrandimento della precedente micrografia SEM: è evidenziata la morfologia delle particelle di TiO₂, indicate dalle frecce bianche.

5.7 Discussione dei risultati

I comportamenti osservati sui campioni preparati con le due diverse tecniche, sono spiegabili tramite considerazioni mineralogiche. Va tenuto presente che i migliori fotocatalizzatori sono i campioni cui è stata spruzzata superficialmente la barbottina contenente biossido di titanio, a causa sia della distruzione più efficace degli agglomerati di titania, eseguita con il turbo dissolutore, sia della tecnica di addizione che ha permesso di massimizzare la presenza di biossido di titanio sulla superficie dei campioni preparati.

– A 900 °C, si hanno sempre valori di η più elevati, rispetto ai campioni trattati a più alte temperature. Ciò è dovuto alla presenza di anatasio nei campioni *SA*, *SB*, *SC*. Riguardo al campione *SD*, il miglior fotocatalizzatore della serie, nonostante il TiO_2 sia presente sotto forma di rutilo, da osservazioni al microscopio elettronico a scansione della sua superficie (Fig. 5.10), si vede come le particelle di biossido di titanio mantengano una dimensione estremamente ridotta, anche dopo cottura del campione ceramico. In questa maniera e nel sistema in esame, le particelle di rutilo sono in grado di mineralizzare il colorante organico, e quindi agire da fotocatalizzatori, in maniera più efficace rispetto a quanto fatto dalle particelle di anatasio nei campioni *SA*, *SB* e *SC*.

L'ipotesi formulata a spiegazione dei risultati ottenuti è sostenuta anche da dati di letteratura. Da una parte, infatti, molti autori, sottolineano come il biossido di titanio, nella sua forma di anatasio, sia più efficace come fotocatalizzatore rispetto al rutilo [3-7], a causa di un più ampio intervallo di energia proibita ($E_g = 3,2$ eV per l'anatasio, 3,0 eV per il rutilo) [8], che ostacola la ricombinazione della coppia e^-h^+ fotogenerata ed a causa della sua migliore attitudine a catturare le lacune fotogenerate [9]. Per altri, invece, la migliore fotoattività dell'anatasio è imputabile al fatto che nel rutilo la ricombinazione della coppia fotogenerata elettrone–lacuna, prodotta da irraggiamento UV, sia più rapida in superficie, inoltre, la quantità di contaminante e ioni idrossido legati sulla superficie del rutilo sia minore che nell'anatasio [10]. A supporto del rutilo come fotocatalizzatore, ci sono, però recenti studi, i quali sottolineano come l'attività fotocatalitica del biossido di titanio dipenda più dalla sua superficie specifica, porosità ed aspetti

morfologici che sulla sua fase cristallina [11,12]. È proprio per tale motivo che diversi autori riportano come polveri di rutilo nanodimensionate e con habitus aciculare abbiano fotoattività simile o addirittura superiore a quella di polveri costituite solamente da anatasio [13-15].

Per ciò che riguarda i campioni sui quali è stata spruzzata superficialmente la barbottina contenente la nanosospensione (campioni *SE*), la titania è presente sia come anatasio, sia come rutilo, con la fase anatasio predominante sul rutilo. E per tali campioni si ottengono valori di η pari a 80 e 82%, rispettivamente con il 2,5 ed il 7% di nanosospensione aggiunta.

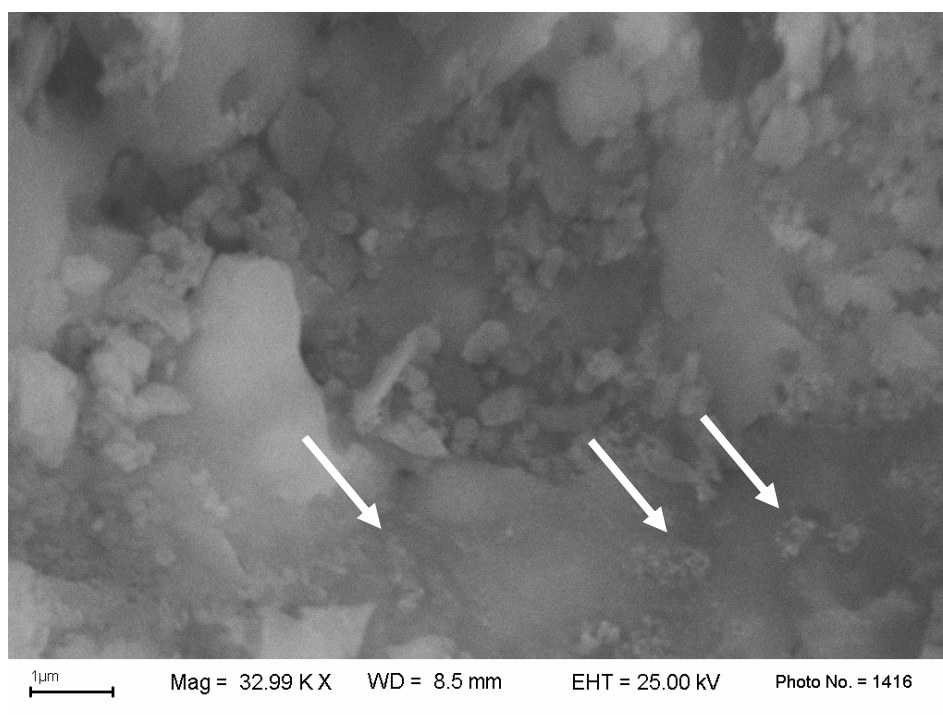


Fig. 5.10 – Micrografia SEM della superficie del campione SD cui è stata spruzzata la barbottina contenente il 7,5% di TiO_2 e sinterizzato a 900°C . Le frecce indicano nanoparticelle di titania nella forma cristallina di rutilo.

– A 950 °C, nonostante il TiO_2 sia presente e come anatasio e come rutilo, nei campioni *SA*, *SB* e *SC* e come rutilo nel campione *SD*, la sua reazione con l'ossido di calcio, formatosi per la decomposizione dei carbonati presenti nell'impasto, fa in modo che la quantità di titania libera, che funge da fotocatalizzatore, si riduca drasticamente, in seguito alla formazione di perovskite (CaTiO_3). Inoltre, parte di questa si è trasformata in rutilo, caratterizzata da maggiore dimensione dei cristalliti: ciò spiega la minore fotoattività dei campioni.

Il campione *SE*, ha una composizione mineralogica differente, rispetto a quanto determinato a 900 °C: il rutilo predomina sull'anatasio (vedi Fig. 5.11). La fotoattività di questi campioni, trattati alle temperature di 900 e 950 °C è simile, anche se il campione sinterizzato alla temperatura più bassa è migliore come foto catalizzatore ($\eta = 82\%$ a 900 °C, contro 70% a 950 °C).

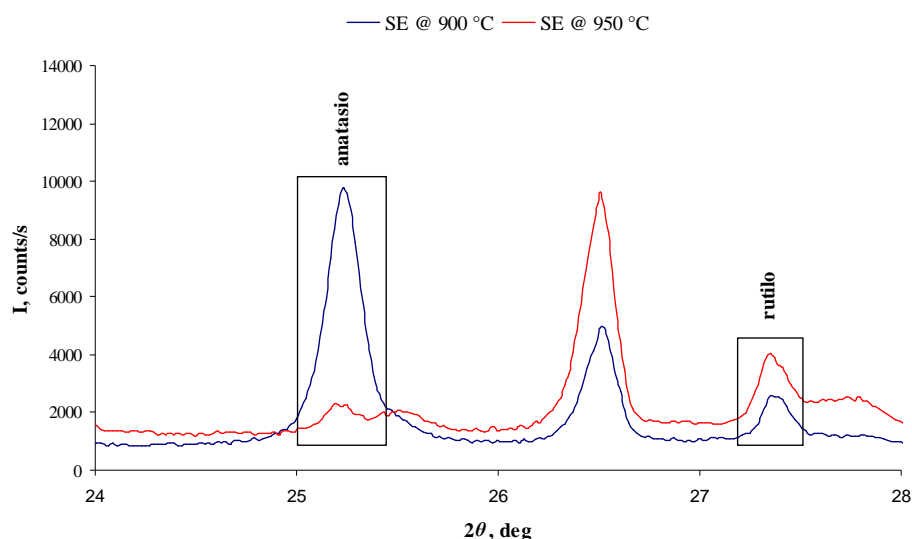


Fig 5.11 – *Diffrattogramma della superficie dei campioni SE sinterizzati a 900 e 950 °C: anatasio e rutilo.*

– A 1000 °C, il TiO_2 ha completato la transizione di fase in rutilo anche nei campioni *SA*, *SB* e *SC*. Aumenta anche la quantità di perovskite e pseudobrookite (che si forma per reazione del biossido di titanio con l'ossido di ferro (iii)): diminuisce ulteriormente il TiO_2 libero sulla superficie dei campioni. Ciò, sommato alla maggior dimensione delle particelle di TiO_2 presente come rutilo, fa sì che questi non esibiscano attività fotocatalitica.

In estrema sintesi, nonostante le trasformazioni mineralogiche e le reazioni nei campioni siano le medesime, l'aumento della quantità di TiO_2 , dal 2,5% al 7,5%, presente sulla superficie, causa una migliore fotoattività, per la maggior quantità di biossido di titanio libero.

5.8 Conclusioni

I differenti risultati di fotoattività ottenuti sono stati spiegati prendendo in esame le fasi mineralogiche presenti e le loro trasformazioni nei campioni sinterizzati alle diverse temperature.

I campioni ceramici con strato superficiale fotocatalitico posseggono una più marcata fotoattività rispetto ai campioni cui è stata aggiunta titania a tutta massa. Il miglior comportamento da fotocatalizzatori dei campioni ove è stata spruzzata superficialmente la barbotina arricchita in biossido di titanio è dovuto, essenzialmente, alla distruzione più efficace degli agglomerati di titania, ottenuta col turbodissolutore e, allo stesso tempo, alla tecnica di addizione. Spruzzando sulla superficie dei campioni la barbotina contenente TiO_2 , un numero maggiore di particelle di titania e, come conseguenza, di siti fotocataliticamente attivi, è presente sulla superficie dei campioni, favorendo così l'ossidazione del colorante organico.

In definitiva, dai risultati ottenuti si evince come, nel sistema preso in esame, l'efficienza percentuale di fotodegradazione ($\eta\%$) sia condizionata dalla quantità di TiO_2 : i campioni cui è stato aggiunto il 7,5% di biossido di titanio sono i più fotoattivi.

Anche la temperatura di sinterizzazione gioca un ruolo importante: con il passaggio da 900 a 1000 °C, aumenta la quantità di rutilo e di perovskite e pseudobrookite, a causa della reazione del TiO_2 con il CaO ed il Fe_2O_3 presenti nelle materie prime. Di conseguenza, diminuisce il rapporto anatasio/rutilo, e il TiO_2 libero sulla superficie del fotocatalizzatore.

Ultimo, ma non per ordine di importanza, la dimensione delle particelle del fotocatalizzatore. Prova ne sia la nanopolvere *D* (84,9% anatasio, 23 nm; 15,1% rutilo, 35 nm): nonostante essa abbia completato la transizione di fase $A \rightarrow R$ già a 900 °C, è in grado di conferire le migliori prestazioni circa la fotoossidazione della sostanza organica, nei campioni cui è stata aggiunta. Al contrario, i campioni cui è stata addizionata la polvere *A*, ossia quella con le maggiori dimensioni dei cristalliti (anatasio = 140 nm) e pur essendo costituita dal 97,7% di anatasio, presenta le performance peggiori.

Riferimenti bibliografici

- [1] R.D. Shannon e J.A. Pask: Kinetics of the anatase-rutile transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 1965, 391-398.
- [2] Y. Pontikes, L. Esposito, A. Tucci e G.N. Angelopoulos: Thermal behaviour of clays for traditional ceramics with soda–lime–silica waste glass admixture. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2007, 1657-1663.
- [3] K. Tanaka, M.F.V. Capule e T. Hisanaga: Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chem. Phys. Lett.*, 187, 1991, 73-76.
- [4] M.A. Fox e M.T. Dulay: Heterogeneous photocatalysis. *Chem. Rev.*, 93, 1993, 341-345.
- [5] A. Fujishima e X. Zhang: Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C.R. Chim.*, 2006, **9**, 750-760.
- [6] F. Bosc, A. Ayral, N. Keller e V. Keller: Room temperature visible light oxidation of CO by high surface area rutile TiO₂-supported metal photocatalyst. *Appl. Catal. B-Environ.*, 69, 2007, 133-137.
- [7] M.C. Hidalgo, M. Maicu, J.A. Navío e G. Colón: Photocatalytic properties of surface modified platinised TiO₂: effects of particle size and structural composition. *Catal. Today*, 129, 2007, 43-49.
- [8] A. Fujishima, X. Zhang e D.A. Tryck: TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 63, 2008, 515-582.
- [9] J. Augustynski: The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochim. Acta*, 38, 1993, 43-46.
- [10] G.A. Somorjai: Chemistry in two dimensions: Surfaces, 1981, pp 552, Cornell University Press, Ithaca, US.
- [11] Y. Jiang, P. Zhang, Z. Liu e F. Xu: The preparation of porous nano-TiO₂ with high activity and the discussion of the cooperation photocatalysis mechanism. *Mater. Chem. Phys.*, 99, 2006, 498-504.
- [12] J.-M. Wu e B. Huang: Enhanced ability of nanostructured titania film to assist photodegradation of Rhodamine B in water through natural aging. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 2007, 283-286.

- [13] J. Sun, L. Gao, e Q. Zhang: Synthesizing and comparing the photocatalytic properties of high surface area rutile and anatase titania nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 86, 2003, 1677-1682.
- [14] A. Kiselev, A. Mattson, M. Andersson, A.E.C. Palmqvist e L. Österlund: Adsorption and photocatalytic degradation of diisopropyl fluorophosphate and dimethyl methylphosphonate over dry and wet rutile TiO₂. *J. Photoch. Photobio. A*, 184, 2006, 125-134.
- [15] J.-M. Wu e B. Qi: Low-temperature growth of rutile nanorod thin films and their photon-induced property. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 2008, 3961-3970.

CAPITOLO 6

BIOSSIDO DI TITANIO DROGATO CON SILICE: PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI

6.1 Introduzione

Allo scopo di migliorare la fotoattività del biossido di titanio trattato termicamente ad alta temperatura, è stata drogata la polvere Aeroxide TiO₂ P25 (siglata come *D* nei precedenti capitoli) con silice. Il drogaggio è servito e per ritardare la transizione di fase A → R e per limitare la crescita dei cristalliti di TiO₂ che, come visto, è un parametro molto importante riguardo alla fotoattività, nel sistema preso in considerazione.

La scelta è caduta sulla polvere *D*, avendo dato questa le migliori performance fotocatalitiche, qualora applicata ai campioni ceramici e sulla silice, non solo perché compatibile con la classe di materiali cui si sta lavorando, ma anche perché lo ione Si⁴⁺ è in grado di entrare nel reticolo cristallino del TiO₂.

6.2 Materiali e loro caratterizzazione

6.2.1 Polveri di biossido di titanio drogate con silice

Le soluzioni solide TiO₂–SiO₂ sono state preparate utilizzando come precursori due polveri commerciali: titania, Aeroxide TiO₂ P25 e silice colloidale amorfa, CAB-O-SIL EH-5 (vedi Tabella 6.1 per le caratteristiche delle materie prime). La miscela è stata preparata secondo la seguente stechiometria: Ti_{1-x}Si_xO₂, dove $x = 0; 0,1; 0,3$ e $0,5$ atomi per unità di formula (apuf). Nella progettazione, si è supposto che lo ione Si⁴⁺ entrasse nella struttura cristallina del TiO₂ (anatasio e/o rutilo) sostituendo lo ione Ti⁴⁺ esacoordinato, ovvero occupando posizioni interstiziali, facendo considerazioni intorno ai raggi ionici di ^[6]Si⁴⁺ e ^[6]Ti⁴⁺ che sono: 0,400 e 0,605 Å, rispettivamente [1]. Le polveri sono state intimamente miscelate in acqua deionizzata, 75%, con un turbodissolutore (Silverson L4R, US) per un minuto; quindi, sono state essiccate in stufa a 110 °C e trattate termicamente, insieme alla polvere di titania non drogata usata come riferimento, in forno muffolato da laboratorio.

Sono stati utilizzati due diversi cicli termici:

1. ciclo lento: notato come *ciclo a*, è tipico di laterizi. La rampa di salita è la seguente: da temperatura ambiente a 600 °C in 60 °C/h, con 2 h di tempo di

permanenza; da 600 °C alla temperature massima in 40 °C/h con tempo di permanenza di 4 h; infine, raffreddamento naturale fino a temperatura ambiente. Le massime temperature raggiunte sono 900, 950 e 1000 °C.

2. Ciclo rapido: notato come *ciclo b*, è un ciclo utilizzato per la cottura di piastrelle, la cui rampa di salita è di ~7 °C/min fino alla massima temperatura. Le massime temperature raggiunte sono: 900, 1000 e 1200 °C ed il tempo di permanenza a 900 e 1000 °C è di 4 h, mentre a 1200 °C un minuto.

Sono stati adottati due diversi cicli termici e per simulare il comportamento in cottura delle soluzioni solide $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ con cicli termici tipici di laterizi e piastrelle, e per studiare le differenze che un ciclo termico può apportare, da un punto di vista strutturale e dell'attività fotocatalitica, a tale miscela di ossidi.

I campioni drogati sono stati notati con il simbolo Si, seguito dal numero di atomi per unità di formula aggiunti; la titania non drogata, col simbolo D.

La struttura mineralogica delle soluzioni solide $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ è stata caratterizzata tramite raffinamento strutturale con metodo Rietveld dei pattern di diffrazione dei raggi X, utilizzando l'applicazione GSAS-EXPGUI [2,3]. Le raccolte dati sono state eseguite utilizzando la radiazione $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) con intervallo angolare $15^\circ\text{--}95^\circ 2\theta$, passo di scansione $0,02^\circ 2\theta \text{ s}^{-1}$ e conteggio di 9 secondi. I parametri atomici iniziali di anatasio e rutilo sono stati mutuati da Howard et al. [4], assumendo per l'anatasio il gruppo spaziale $I4_1/amd$ e per il rutilo il gruppo spaziale $P4_2/mnm$.

Campione	Composizione di fase		S_{BET} (m^2g^{-1})
	anatasio	rutilo	
Aeroxide TiO_2 P25	(%)	(%)	50,0
	84,9(1)	15,1(3)	
CAB-O-SIL[®] EH-5	silice amorfa		380,0

Tabella 6.1 – *Caratteristiche delle materie prime utilizzate.*

I valori fra parentesi rappresentano le deviazioni standard, riferite all'ultima cifra decimale.

Dal raffinamento degli spettri di diffrazione è stato possibile ottenere:

- la composizione di fase delle soluzioni solide. L'eventuale quantità di fase amorfa presente è stata determinata combinando i metodi Rietveld – RIR [5], aggiungendo il 10% in peso di corindone (NIST SRM 676a), utilizzato come standard interno. A tale scopo, gli estremi per le raccolte dati sono stati: ampiezza angolare della scansione di 10° – 80° 2θ , step scan di $0,02^{\circ}$ 2θ s^{-1} e conteggio di 5 s.
- I parametri della cella unitaria di anatasio e rutilo presenti nelle soluzioni solide.
- La dimensione media del dominio di diffrazione coerente, calcolata per mezzo della formula di Scherrer, applicata ai piani cristallografici (101) dell'anatasio e (110) del rutilo, con la correzione di Warren, utilizzata al fine di minimizzare il contributo degli errori strumentali sull'allargamento del picco di diffrazione [6]. Questi ultimi sono stati determinati per mezzo dello standard LaB_6 (NIST SRM 660a).
- Dati relativi alle distanze di legame $M-O$, per mezzo dei quali si è ottenuta una stima della distorsione del sito ottaedrico TiO_6 , cui è coordinato lo ione Ti^{4+} , causata dall'inserimento dello ione Si^{4+} . La distorsione di tale sito è stata valutata per mezzo dell'elongazione quadratica del sito ottaedrico (OQE = λ_{oct}) [7]:

$$\lambda_{oct} = \sum_{i=1}^6 \frac{(l_i / l_0)^2}{6} \quad (1)$$

dove l_i sono le distanze di legame $M-O$ dell'ottaedro distorto e l_0 la distanza centro-vertice di un ottaedro regolare il cui volume è uguale a quello dell'ottaedro distorto con distanze di legame l_i . In questo lavoro, per semplicità, il parametro l_0 è supposto essere uguale alla distanza media di legame $\langle M-O \rangle$.

La morfologia delle polveri preparate è stata caratterizzata tramite microscopio elettronico a trasmissione (TEM, JEOL JEM, 2010, JP) dotato di microanalisi per spettrometria di raggi X a dispersione di energia (EDS, Inca, Oxford Instruments, GB) e tramite FE-SEM (Zeiss Supra 35-VP, DE).

6.2.2 Strategia di raffinamento

I raffinamenti strutturali delle polveri ottenute sono stati eseguiti affinando nell'ordine i seguenti parametri: fattore di scala; funzione di fondo, impiegando la funzione polinomiale di Chebyshev; zero point e parametri di cella; funzione di profilo (un solo parametro gaussiano GW ed i parametri lorenziani LX e LY); coordinate cristallografiche e parametri termici isotropi (U_{iso}). Il raffinamento dei parametri termici isotropi del rutilo, qualora presente, ha seguito questa strategia: sono stati raffinati solamente per il campione di riferimento *D*, trattato termicamente ad ogni temperatura. I valori ottenuti, sono stati successivamente utilizzati nell'affinamento strutturale del rutilo presente nelle soluzioni solide per ogni set di drogaggio, trattato termicamente alla medesima temperatura. Nel raffinamento del rutilo eventualmente presente nella miscela di ossidi, inoltre, si è affinata l'orientazione preferenziale applicando il modello di March [8], secondo il piano di diffrazione ($00l$), avendo il rutilo habitus cristallino aciculare coi cristalli allungati lungo l'asse *c* [9].

Come si può osservare nelle Tabelle 6.2 e 6.3, i parametri di accordo dei raffinamenti hanno dato valori considerati accettabili [10].

Campione	Temperatura, °C	N° variabili	R_F^2 totale	R_F^2 anatasio	R_F^2 rutilo	R_{wp}	χ^2
<i>D</i> RT		40	0,02	–	0,01	0,04	1,1
<i>D</i>	<i>900 °C</i>	35	0,05	–	0,05	0,06	1,2
Si0,1		39	0,08	0,07	0,05	0,08	1,2
Si0,3		39	0,08	0,04	0,08	0,08	1,2
Si0,5		41	0,02	0,02	0,03	0,04	1,1
<i>D</i>	<i>950 °C</i>	33	0,09	–	0,05	0,11	1,4
Si0,1		43	0,06	0,07	0,03	0,06	1,1
Si0,3		40	0,04	0,03	0,03	0,05	1,1
Si0,5		39	0,04	0,03	0,06	0,05	1,1
<i>D</i>	<i>1000 °C</i>	31	0,14	–	0,08	0,12	1,4
Si0,1		38	0,06	0,10	0,03	0,05	1,3
Si0,3		40	0,04	0,03	0,03	0,05	1,2
Si0,5		41	0,04	0,03	0,03	0,05	1,1

Tabella 6.2 – Parametri di accordo dei raffinamenti effettuati sulle polveri trattate termicamente con il ciclo *a*.

Il simbolo *D* RT sta per il campione *D* non trattato termicamente.

Campione	Temperatura, °C	N° variabili	R_F^2 totale	R_F^2 anatasio	R_F^2 rutilo	R_{wp}	χ^2
<i>D</i> RT		40	0,02	–	0,01	0,04	1,1
<i>D</i>	900 °C	34	0,05	–	0,04	0,09	1,4
Si0,1		40	0,05	0,07	0,03	0,05	1,2
Si0,3		41	0,04	0,03	0,03	0,04	1,2
Si0,5		40	0,03	0,02	0,04	0,04	1,1
<i>D</i>	1000 °C	34	0,09	–	0,05	0,11	1,4
Si0,1		40	0,10	0,22	0,06	0,09	1,7
Si0,3		43	0,04	0,03	0,03	0,05	1,1
Si0,5		41	0,05	0,04	0,03	0,06	1,1
<i>D</i>	1200 °C	32	0,10	–	0,06	0,13	1,5
Si0,1		34	0,05	–	0,04	0,09	1,3
Si0,3		38	0,08	0,30	0,04	0,08	1,1
Si0,5		38	0,11	0,27	0,05	0,10	1,2

Tabella 6.2 – Parametri di accordo dei raffinamenti effettuati sulle polveri trattate con il ciclo termico b.

6.3 Preparazione dei campioni ceramici fotocatalitici

Prima di essere applicate ai campioni ceramici, le polveri di titania-silica sono state trattate termicamente a 900 °C con il *ciclo a*, al fine di ottenere la soluzione solida. In seguito, sono state applicate ai dischetti in verde, costituiti del solo impasto *W*, seguendo due distinte procedure:

- è stata preparata una barbottina contenente il 60% di H₂O distillata, 0,5% di deflocculante (Reotan LA), 7,5% di soluzione solida titania-silica e argilla *W* (32% in peso) con un turbodissolutore (Silverson L4R, US) per un minuto, allo scopo di distruggere gli aggregati di titania. Successivamente, 0,4 g di tale barbottina sono stati spruzzati con un aerografo sulla superficie dei dischetti in verde, precedentemente umidificati (3% di acqua distillata). I campioni sono stati contrassegnati con il simbolo: S–Six, dove *x* rappresenta gli atomi di Si aggiunti per unità di formula.

– È stata preparata una sospensione (20 g) di H₂O distillata e le diverse soluzioni solide Ti_{1-x}Si_xO₂ (3% in peso) con il turbodissolutore. Successivamente, tale sospensione (0,4 g) è stata spruzzata sulla superficie dei dischetti in verde, precedentemente umidificati (3% H₂O distillata). I campioni così preparati sono stati siglati H-Six, dove x sta per gli atomi di silicio aggiunti per unità di formula.

I campioni così preparati sono stati sinterizzati in un forno muffolato da laboratorio seguendo il ciclo termico *a*, raggiungendo le temperature massime di 900 e 1000 °C. Ne è stata, infine, testata la fotoattività in fase liquida.

La morfologia delle particelle di titania incluse nella superficie dei campioni ceramici, è stata valutata tramite SEM (Zeiss EVO 40, DE), dotato di EDS (Inca, Oxford Instruments, GB). La fase cristallina delle particelle di (Ti,Si)O₂ presenti sulla superficie dei campioni, tramite diffrazione dei raggi X (Philips PW 3830, NL), utilizzando questi estremi di raccolta dati: intervallo angolare 24°–30° 2 θ , passo di scansione 0,02° 2 θ s⁻¹ e conteggio di 1 secondo.

Riferimenti bibliografici

- [1] R.D. Shannon: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, A32, 1976, 751-767.
- [2] A.C. Larson e R.B. Von Dreele: General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR, pp.86-748, 2000.
- [3] B.H. Toby: EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.*, 34, 2001, 210-213.
- [4] C.J. Howard, T.M. Sabine e F. Dickson: Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallogr.*, B47, 1991, 462-468.
- [5] A.F. Gualtieri: Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld – RIR method. *J. Appl. Crystallogr.*, 33, 2000, 267-278.
- [6] H.P. Klug e E.L. Alexander: X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 1974, p. 960, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, New York, US.
- [7] K. Robinson, G.V. Gibbs e P.H. Ribbe: Quadratic elongation: a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science*, 172, 1971, 567-570.
- [8] W.A. Dollase: Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *J. Appl. Crystallogr.*, 19, 1986, 267-272.
- [9] R.J. Swope, J.R. Smith e A.C. Larson: H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile. *Am. Mineral.*, 80, 1995, 448-453.
- [10] R.A. Young: Introduction to the Rietveld method, in The Rietveld method, IUCr Monographs on Crystallography 5, 1995, p. 1. R.A. Young (Ed.), Oxford University Press, Oxford, GB.

CAPITOLO 7

BIOSSIDO DI TITANIO DROGATO CON SILICE COME FOTOCATALIZZATORE

7.1 Introduzione

Essendo stato possibile applicare il biossido di titanio ai materiali ceramici e conferir loro la proprietà fotocatalitica, si è deciso di drogare con SiO_2 la polvere fotocataliticamente più efficace in tale sistema, ovverosia, la nanopolvere *D*. È stata scelta silice per drogare la titania al fine di limitare la trasformazione di fase $A \rightarrow R$, essendo questa uno dei componenti predominanti dei materiali ceramici.

La soluzione solida $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, avente stechiometria $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$, con $x = 0$; 0,1; 0,3 e 0,5 apuf, è stata trattata termicamente seguendo due diversi cicli termici. Uno, proprio dei laterizi, utilizzato per sinterizzare i campioni ceramici con superficie fotocatalitica e qui indicato come *ciclo a*; l'altro, più veloce, proprio di piastrelle ceramiche, indicato come *ciclo b*. Il campione di riferimento ($x = 0$ apuf), viene indicato col simbolo *D*, seguito dalla massima temperatura raggiunta; le polveri drogate, col simbolo Si, seguito da un numero indicante gli atomi per unità di formula di SiO_2 aggiunti e dalla temperatura massima raggiunta.

Le polveri preparate sono state caratterizzate tramite diffrazione dei raggi X (XRD). Il valore di superficie specifica dei campioni è stato ottenuto col metodo BET, la morfologia delle particelle è stata osservata tramite TEM, dotato di un sistema di microanalisi (EDS) e FE-SEM; inoltre, la composizione chimica del guscio superficiale delle particelle (primi 2-3 nm) è stata esaminata per mezzo di analisi XPS.

L'aggiunta di SiO_2 ha variato la struttura cristallina della titania, la dimensione media dei cristalliti, la superficie specifica e la temperatura di transizione di fase $A \rightarrow R$ dei campioni trattati termicamente con entrambi i cicli di cottura.

L'attività fotocatalitica delle polveri, è stata testata sia in fase liquida sia in fase gassosa. Successivamente, tali polveri sono state applicate sulla superficie dei campioni ceramici per mezzo della tecnica dello spraying e ne è stata testata la loro fotoattività.

7.2 Polveri drogate trattate termicamente con ciclo lento

7.2.1 Variazioni della composizione di fase del biossido di titanio drogato

Nelle Tabelle 7.1 e 7.2, sono riportate la composizione di fase ed i parametri di cella dei campioni preparati con il ciclo di cottura *a*. Ciò che appare subito evidente dalla Tabella 7.1, è che la miscibilità fra SiO_2 e TiO_2 è limitata a 0,1 apuf. Per valori superiori, è sempre presente una certa quantità di fase amorfa, ascrivibile alla silice che non è entrata nel reticolo cristallino del TiO_2 , per tutte e tre le temperature utilizzate.

L'aggiunta di silice ritarda sempre la trasformazione di fase $A \rightarrow R$. Se da una parte la polvere *D*, trattata termicamente a 900 °C, ha completato la transizione di fase $A \rightarrow R$, il campione $\text{Si}0,1$ trattato termicamente alla stessa temperatura ($\text{Si}0,1$ 900) contiene ancora il 24,8% di anatasio, contro il 75,2% di rutilo. Il campione $\text{Si}0,3$ 900 contiene la maggior quantità di anatasio (44,8%), anche se è composto del 22,8% di rutilo e del 32,4% di fase amorfa. Il campione $\text{Si}0,5$ 900, pur contenendo ancora il 36,7% di anatasio ed il 14,7% di rutilo, è quello ad avere la maggior quantità di fase amorfa, 48,7%.

Alla temperatura intermedia, 950 °C, si ha il medesimo andamento, con minori quantità di anatasio e fase amorfa, a favore del rutilo, coerentemente con l'aumento della temperatura del trattamento termico. Il campione $\text{Si}0,1$ 950 è composto del 14,9% di anatasio e 85,1% di rutilo. Il campione $\text{Si}0,3$ contiene quantità simili di anatasio e rutilo, il 36,1% ed il 34,6% rispettivamente, a fronte del 29,3% di fase amorfa. Il campione cui è stata aggiunta la massima quantità di silice amorfa, il campione $\text{Si}0,5$, contiene il 34,1% di anatasio ed il 19,7% di rutilo, ma anche la massima quantità di fase amorfa (46,2%).

A 1000 °C, il campione ove la miscibilità fra le due fasi è totale ($\text{Si}0,1$) contiene il 9,2% di anatasio ed il 90,8%; il campione $\text{Si}0,3$ il 27,2% di anatasio, il 47,8% di rutilo ed il 25% di fase amorfa. Nel campione cui sono stati aggiunti 0,5 apuf di SiO_2 , la quantità di anatasio e rutilo è del 28,3 e 27,8%, rispettivamente, mentre la fase amorfa è il 44%.

Campione	Composizione di fase		
	anatasio (%)	rutilo (%)	amorfo (%)
<i>D RT</i>	84,9(1)	15,1(3)	0
<i>D 900</i>	0	100	0
Si0,1 900	24,8(4)	75,2(2)	0
Si0,3 900	44,8(1)	22,8(2)	32,4(5)
Si0,5 900	36,7(1)	14,7(2)	48,7(5)
<i>D 950</i>	0	100	0
Si0,1 950	14,9(5)	85,1(1)	0
Si0,3 950	36,1(2)	34,6(2)	29,3(7)
Si0,5 950	34,1(1)	19,7(1)	46,2(4)
<i>D 1000</i>	0	100	0
Si0,1 1000	9,2(3)	90,8(1)	0
Si0,3 1000	27,2(1)	47,8(1)	25,0(4)
Si0,5 1000	28,3(1)	27,8(1)	44,0(4)

Tabella 7.1 – *Composizione di fase dei campioni preparati.*

I valori fra parentesi rappresentano le deviazioni standard, riferite all'ultima cifra decimale.

Campione	Composizione di fase	
	anatasio (%)	rutilo (%)
D 900	0	100
Si0,1 900	24,8	75,2
Si0,3 900	66,3	33,7
Si0,5 900	71,4	28,6
D 950	0	100
Si0,1 950	14,9	85,1
Si0,3 950	51,1	48,9
Si0,5 950	63,4	36,6
D 1000	0	100
Si0,1 1000	9,2	90,8
Si0,3 1000	36,3	63,7
Si0,5 1000	50,4	49,6

Tabella 7.2 – *Composizione di fase dei campioni preparati: quantità assolute di anatasio e rutilo, rapportati a 100 escludendo la fase amorfa.*

Nella Tabella 7.2, sono riportate le quantità assolute di anatasio e rutilo, rapportate a 100, escludendo la fase amorfa. A parità di temperatura, con l'aumentare della quantità di silice inserita, aumenta anche la quantità di anatasio presente. Quindi, la transizione di fase $A \rightarrow R$ è limitata proporzionalmente dalla quantità di silice inserita. La fase anatasio, nei campioni cui sono stati aggiunti 0,5 atomi di silicio per unità di formula, è sempre predominante: a 900 °C, si ha, infatti, il 71,4% di anatasio, a 950 °C il 63,4% e a 1000 °C il 50,4%.

7.2.2 Parametri di cella unitaria e distorsione del sito ottaedrico

I parametri di cella della titania, sono riportati in Tabella 7.3. Il trattamento termico comporta una contrazione della cella unitaria del campione non drogato (*D*). Infatti, i parametri di cella del rutilo presente nel campione *D* non trattato termicamente (*D RT*), sono inferiori a quelli del campione *D* a 900 °C.

Il drogaggio della polvere *D* con SiO₂, ha portato ad evidenti variazioni nei parametri di cella di anatasio e rutilo:

1. a 900 °C, gli assi *a* e *c* dell'anatasio seguono il seguente andamento: Si_{0,1}<Si_{0,3}<Si_{0,5}. È interessante notare come nel caso del campione Si_{0,5}, i parametri di cella *a* e *c* siano molto simili a quelli del campione *D RT* (Fig. 7.1).

L'andamento dei parametri della cella *a* e *c* del rutilo è: *D*<Si_{0,1}<Si_{0,5}<Si_{0,3} quindi, deviano dal trend seguito dall'anatasio, essendo i parametri di cella *a* e *c* del campione Si_{0,3} maggiori di quelli del Si_{0,5}. Nel rutilo, gli assi *a* e *c* dei campioni drogati sono tutti più lunghi di quelli del campione *D* trattato termicamente a 900 °C (Fig. 7.2).

Sulla base di tali risultati, si può assumere, facendo riferimento alla legge di Vegard [1], che lo ione Si⁴⁺ non entra nel reticolo cristallino del rutilo a sostituire lo ione Ti⁴⁺, ma vi occupa posizioni interstiziali, causando un allungamento dei parametri di cella *a* e *c* dei campioni drogati, rispetto a quelli dello standard *D*.

L'ipotesi che nel reticolo cristallino dell'anatasio, a 900 °C, lo ione Si⁴⁺ sostituisca lo ione Ti⁴⁺, per formare una soluzione solida fra SiO₂ e anatasio, come d'altronde riportato in letteratura [2], è in parte confermata dalla distorsione del sito ottaedrico cui è coordinato lo ione Ti⁴⁺; ossia, l'ingresso dello ione Si⁴⁺ nella struttura cristallina del TiO₂, porta ad una distorsione di tale sito. Come si rileva accoppiando i dati relativi ai parametri di cella e alla distorsione dell'ottaedro, OQE (Figg. 7.2–7.3), per l'anatasio non ci sono termini di paragone, dal momento che a 900 °C la polvere *D* ha completato la transizione di fase.

Nel caso del rutilo, la distanza media di legame <Ti–O> nei campioni Si_{0,1} e Si_{0,3}, trattati termicamente a 900 °C, è la medesima, ma inferiore a quella della campione *D* trattato termicamente alla stessa temperatura. Inoltre, il rutilo

presente in questi campioni (Si0,1 e Si0,3) è più distorto di quello non drogato (*D*). Da ciò, si può affermare che lo ione Si⁴⁺ entra nel reticolo cristallino del rutilo causandone una distorsione del sito ottaedrico. Nel rutilo presente nel campione Si0,5, infine, la distanza media di legame <Ti–O> è maggiore rispetto a quella del campione di riferimento *D*, sicché è lecito affermare che, in questo caso, lo ione Si⁴⁺ occupa posizioni interstiziali.

Campione	Parametri di cella					
	anatasio			rutilo		
	<i>a=b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume (Å ³)	<i>a=b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume (Å ³)
<i>D RT</i>	3,7896(2)	9,5174(6)	136,68(1)	4,5974(4)	2,9636(4)	62,64(1)
<i>D 900</i>	–	–	–	4,5963(2)	2,9608(2)	62,55(1)
Si0,1 900	3,7879(4)	9,5102(19)	136,45(3)	4,5964(3)	2,9612(2)	62,56(1)
Si0,3 900	3,7894(4)	9,5150(11)	136,63(3)	4,5983(5)	2,9629(4)	62,65(1)
Si0,5 900	3,7894(2)	9,5173(6)	136,67(1)	4,5980(3)	2,9628(2)	62,63(1)
<i>D 950</i>	–	–	–	4,5962(1)	2,9608(1)	62,54(2)
Si0,1 950	3,7862(4)	9,5108(21)	136,34(4)	4,5954(1)	2,9608(1)	62,53(3)
Si0,3 950	3,7875(2)	9,5140(8)	136,48(2)	4,5964(2)	2,9613(2)	62,56(1)
Si0,5 950	3,7891(1)	9,5157(6)	136,62(1)	4,5977(2)	2,9621(2)	62,62(1)
<i>D 1000</i>	–	–	–	4,5976(1)	2,9617(1)	62,60(1)
Si0,1 1000	3,7865(4)	9,5128(25)	136,39(4)	4,5950(1)	2,9604(1)	62,51(1)
Si0,3 1000	3,7875(2)	9,5138(9)	136,48(2)	4,5964(2)	2,9612(1)	62,56(1)
Si0,5 1000	3,7878(2)	9,5145(7)	136,51(1)	4,5962(2)	2,9612(1)	62,56(1)

Tabella 7.3 – Parametri di cella dei campioni preparati.

I valori fra parentesi rappresentano le deviazioni standard, riferite all'ultima cifra decimale.

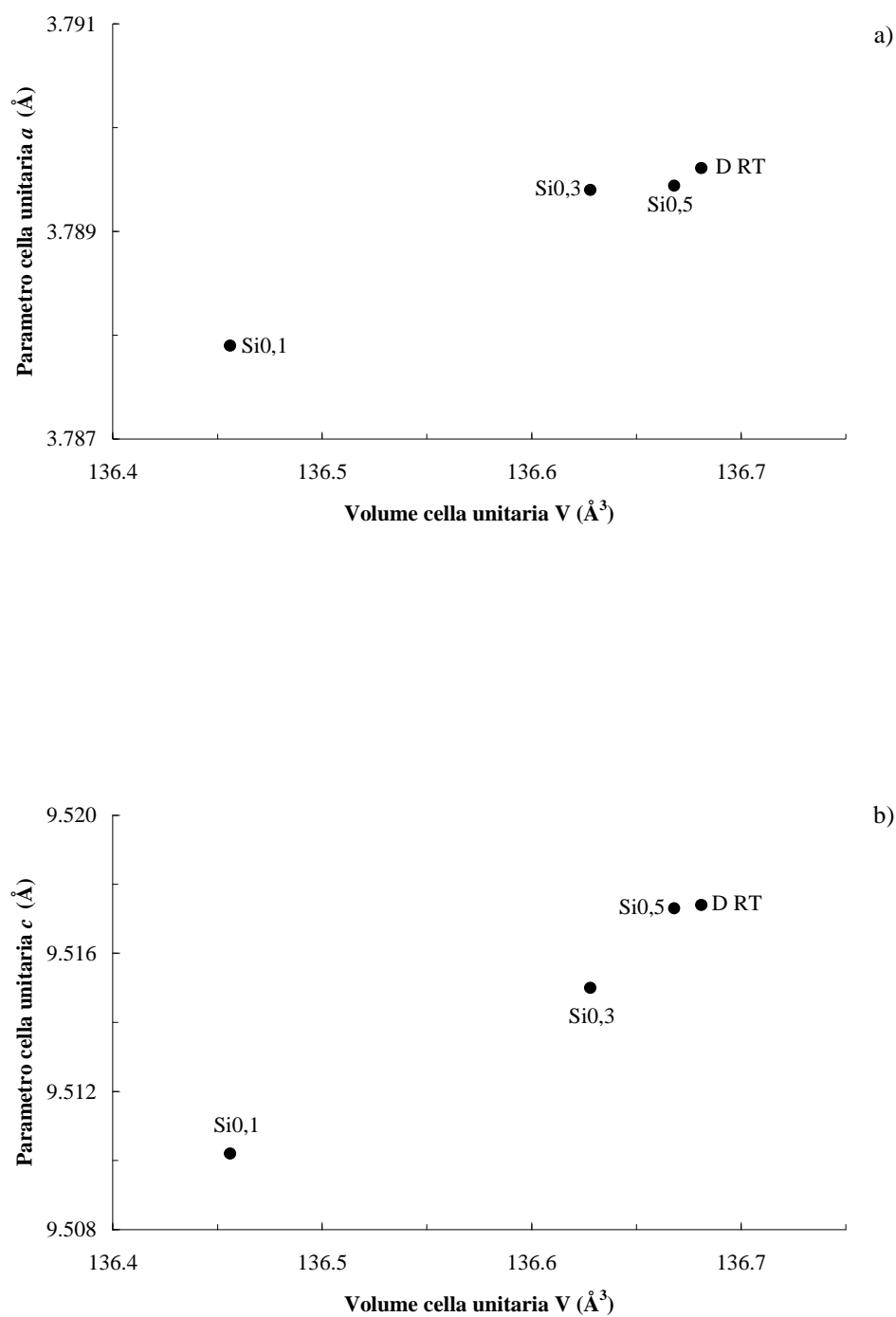


Fig.7.1 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 900 °C. **Anatasio**: a) parametro di cella a ; b) parametro di cella c .

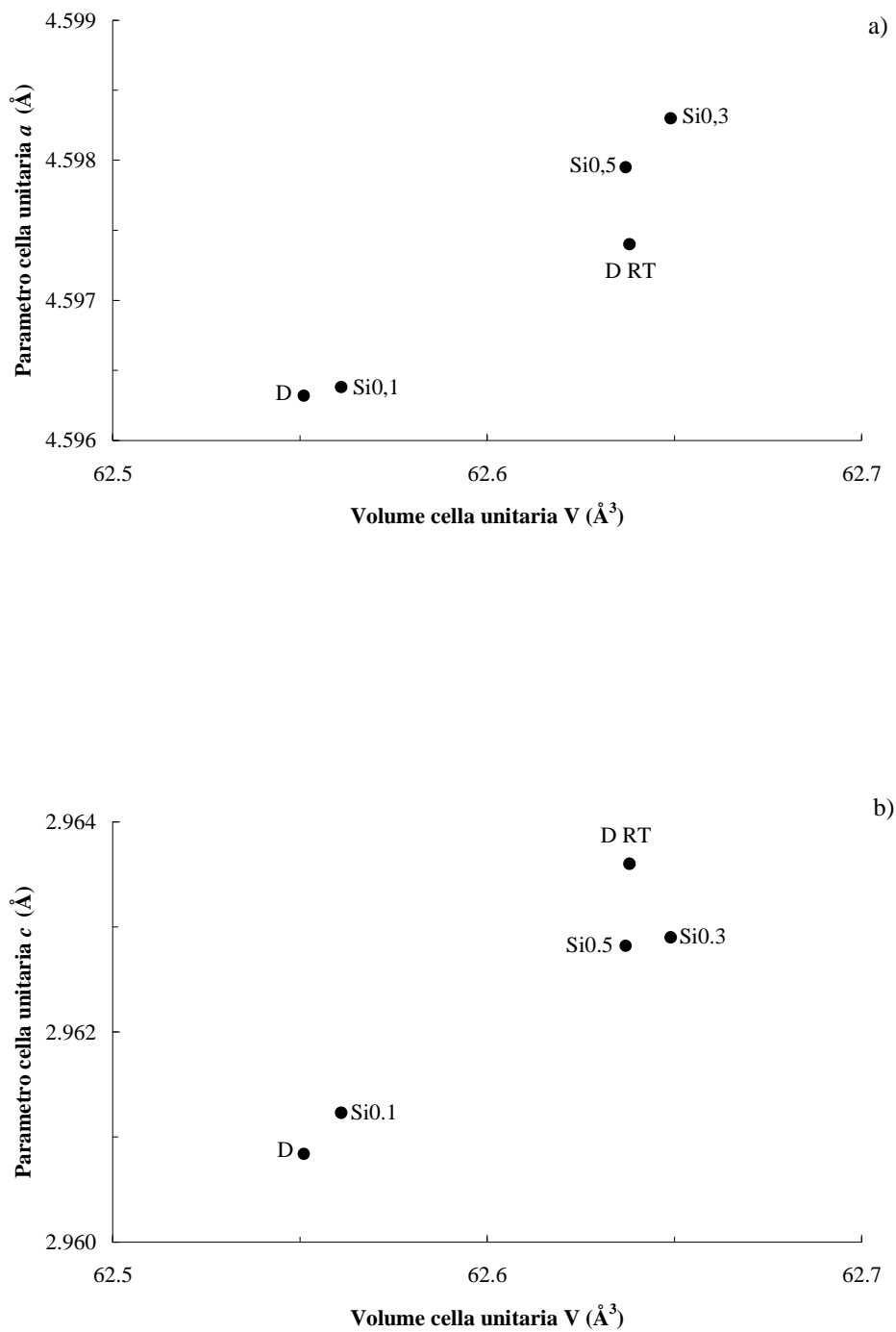


Fig.7.2 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 900 °C. **Rutilo**: a) parametro di cella a ; b) parametro di cella c .

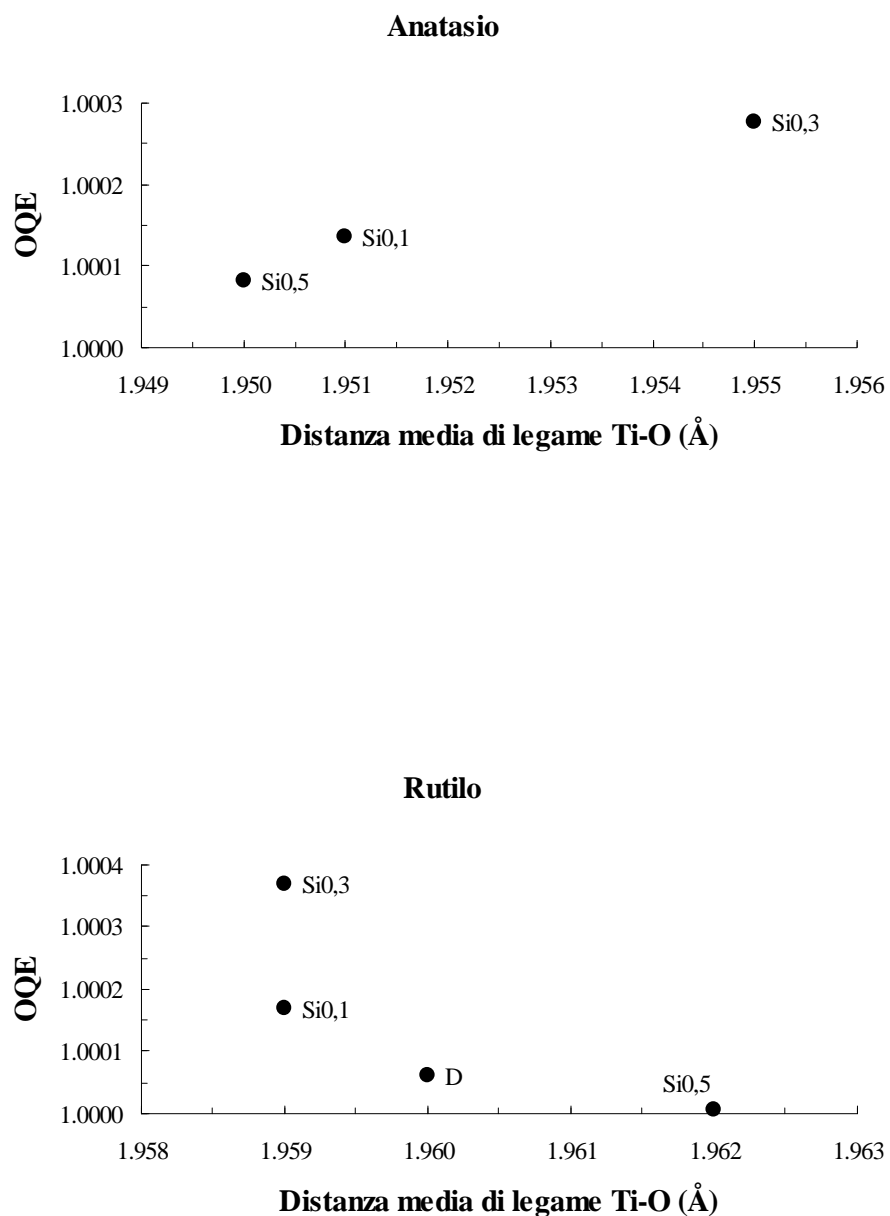


Fig. 7.3 – *OQE Vs. $\langle \text{Ti-O} \rangle$ dei campioni trattati termicamente a 900 °C.*

2. A 950 °C, gli assi *a* e *c* dell'anatasio contenuto nelle polveri drogate e trattate termicamente, seguono gli stessi andamenti dei loro omologhi trattati a 900 °C (Fig. 7.4). Gli assi *a* e *c* del rutilo seguono, invece, il seguente andamento: $\text{Si0,1} < \text{D} < \text{Si0,3} < \text{Si0,5}$. Se ne evince che, a tale temperatura e nel

campione Si0,1, dove la miscibilità è totale, lo ione Si^{4+} sostituisce lo ione Ti^{4+} nella struttura cristallina del rutilo (Fig. 7.5).

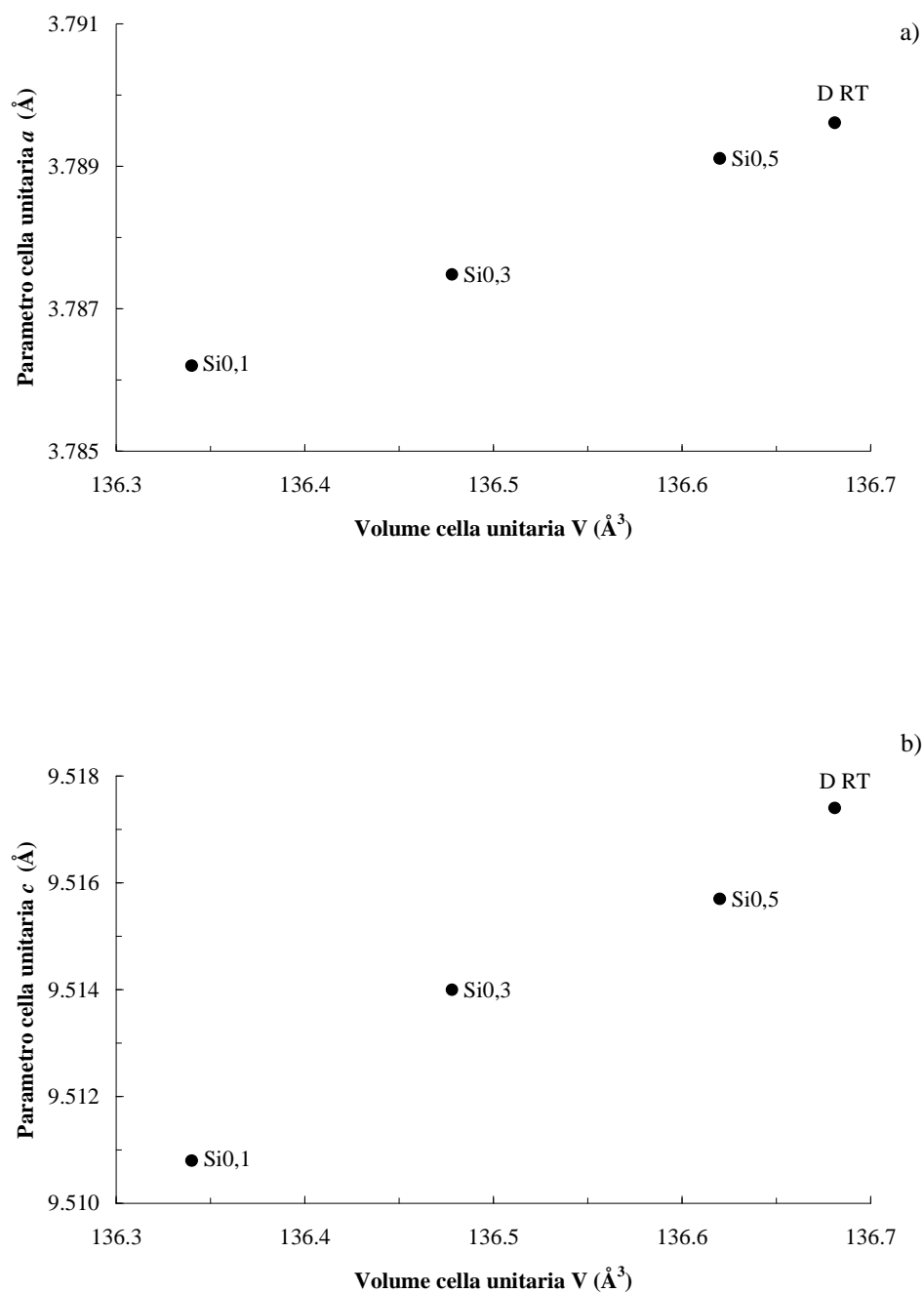


Fig.7.4 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 950 °C. **Anatasio**: a) parametro di cella a ; b) parametro di cella c .

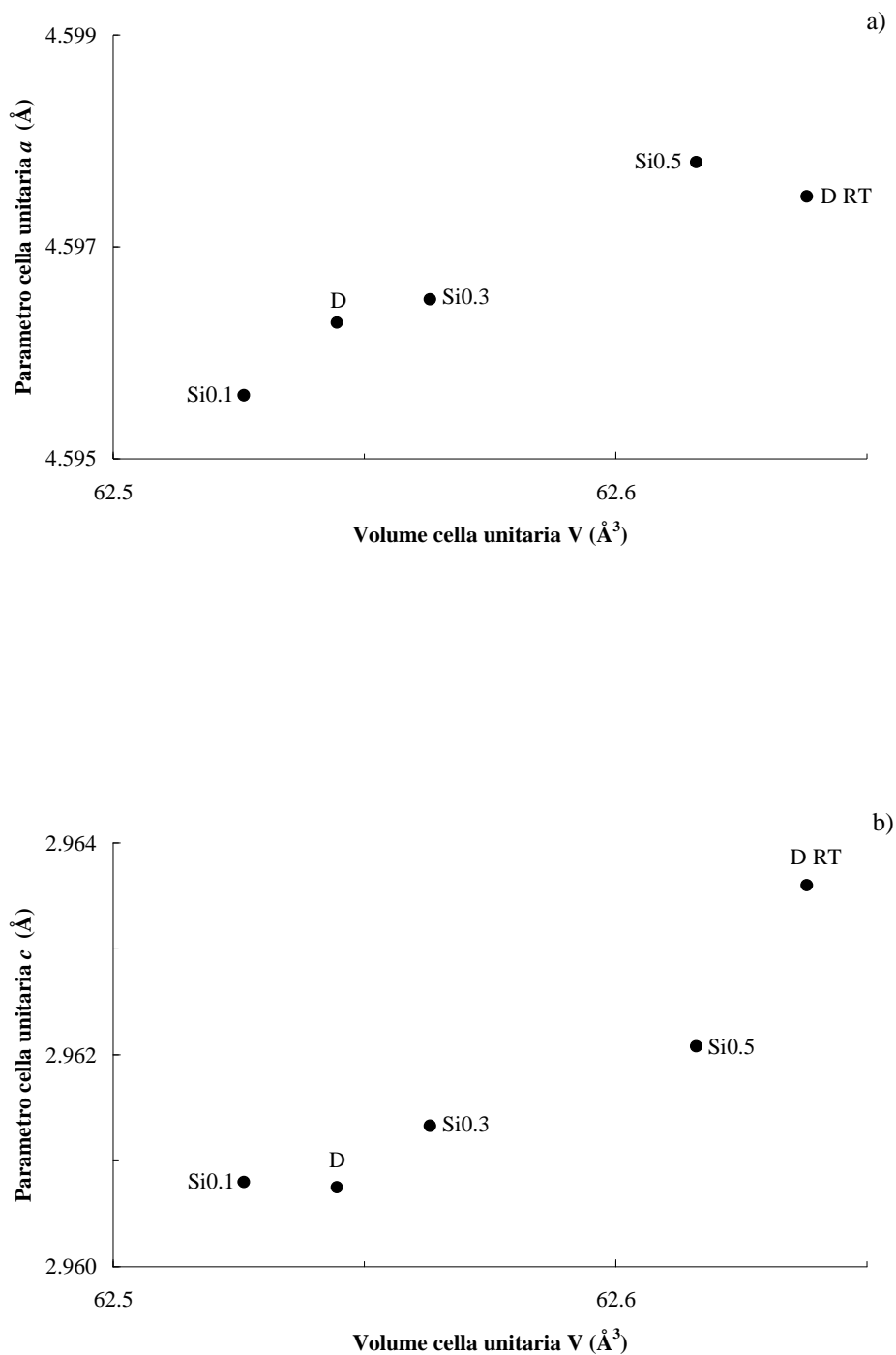


Fig.7.5 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 950 °C. **Rutilo**: a) parametro di cella a ; b) parametro di cella c .

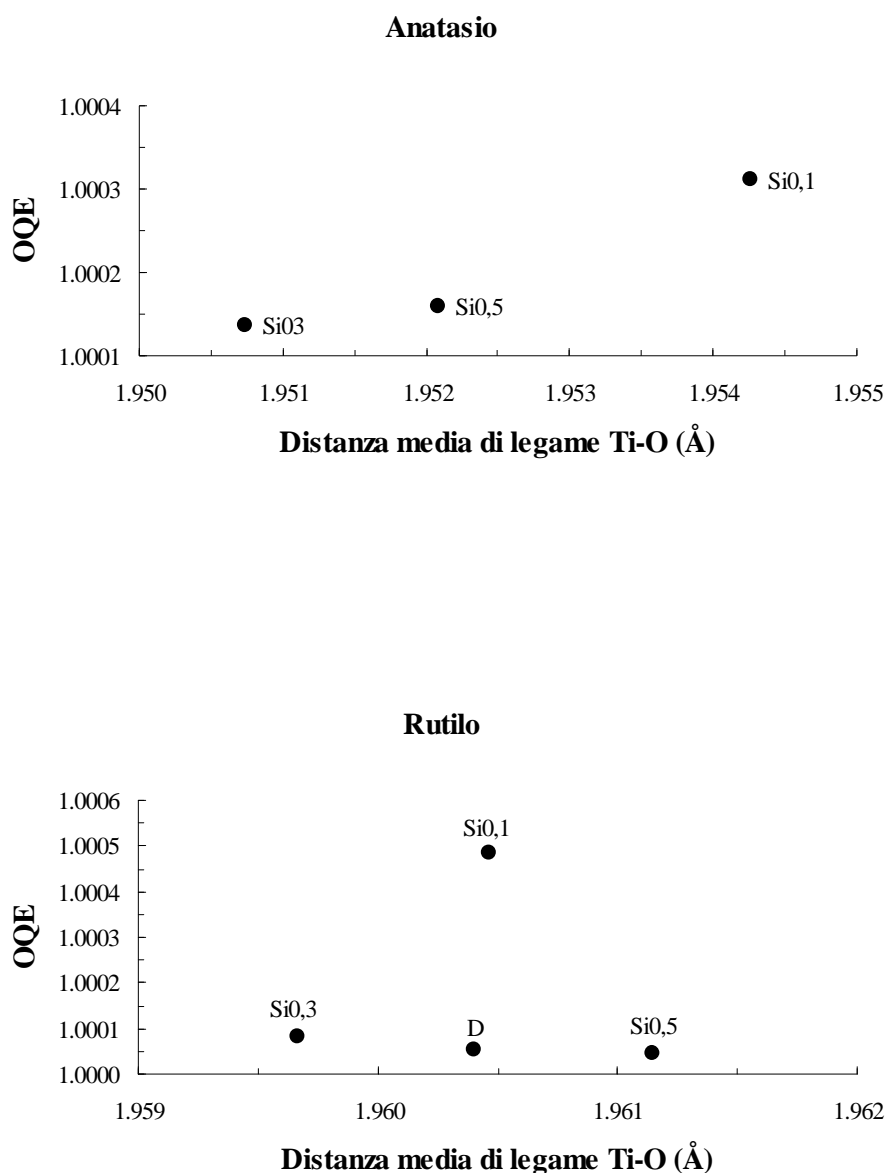


Fig. 7.6 – OQE Vs. $\langle \text{Ti-O} \rangle$ dei campioni trattati termicamente a 950 °C.

Il sito ottaedrico cui è coordinato il Ti^{4+} nel rutilo, subisce la massima distorsione nel campione ove la miscibilità fra le due fasi è completa (campione Si0,1). Ciò è spiegabile facendo considerazioni intorno ai raggi ionici di Ti^{4+} e Si^{4+} : l'ingresso totale nella struttura del rutilo di uno ione con raggio ionico di molto inferiore a quello dello ione Ti^{4+} (r.i. $^{[6]}\text{Si}^{4+} = 0,400 \text{ \AA}$; $^{[6]}\text{Ti}^{4+} = 0,605 \text{ \AA}$ [3]), provoca massima distorsione.

I campioni Si0,3 e Si0,5 trattati termicamente a 950 °C, invece, hanno valori di OQE prossimi al campione *D*, con la differenza che il campione Si0,3 ha $\langle\text{Ti-O}\rangle$ inferiore al campione di riferimento. Il campione Si0,5 segue un andamento opposto, con distanza media di legame $\langle\text{Ti-O}\rangle$ maggiore del campione *D*, preferendo in questo caso, lo ione Si^{4+} posizioni interstiziali. (Fig. 7.6). Risulta difficile dare una interpretazione all'andamento non lineare dei campioni drogati rispetto al riferimento *D*, fra l'altro, non essendo riportato, in bibliografia. È pertanto necessario un ulteriore approfondimento.

3. A 1000 °C, gli assi *a* e *c* dell'anatasio drogato seguono lo stesso andamento di quello osservato a 900 e 950 °C. Quelli del rutilo drogato, invece, sono più corti del tal quale trattato termicamente a 1000 °C, per tutti i campioni. Tale risultato è evidenza del fatto che lo ione Si^{4+} entra nel reticolo cristallino del rutilo a sostituire lo ione Ti^{4+} e dell'avvenuta formazione di una soluzione solida fra TiO_2 e SiO_2 , contrariamente a quanto riportato in letteratura [2,4] (Figg. 7.7–7.8). Per quanto riguarda la distorsione del sito ottaedrico dei campioni trattati termicamente a 1000 °C, solo il campione Si0,5 (minor distanza media di legame $\langle\text{Ti-O}\rangle$ fra il set di campioni drogati) è più distorto del campione *D*: ciò è ascrivibile alla maggior quantità di Si^{4+} entrato nel reticolo cristallino della titania, quindi la massima distorsione è imputabile al maggior ingresso nella struttura di uno ione con raggio ionico di molto inferiore rispetto a quello del Ti^{4+} . Tutti i campioni drogati hanno, comunque, distanza media di legame $\langle\text{Ti-O}\rangle$ inferiore a quella del campione *D*: ciò è ulteriore conferma della avvenuta soluzione solida fra TiO_2 e SiO_2 (Fig. 7.9).

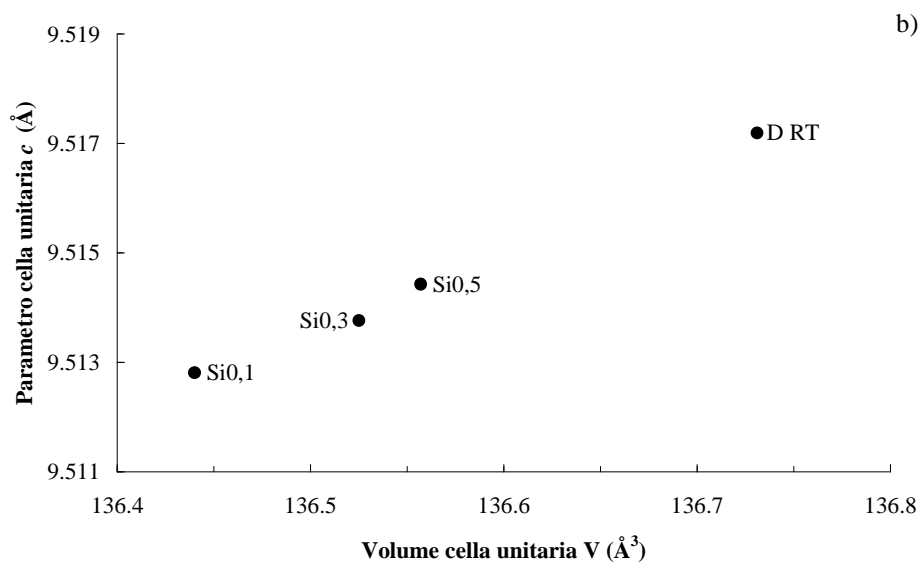
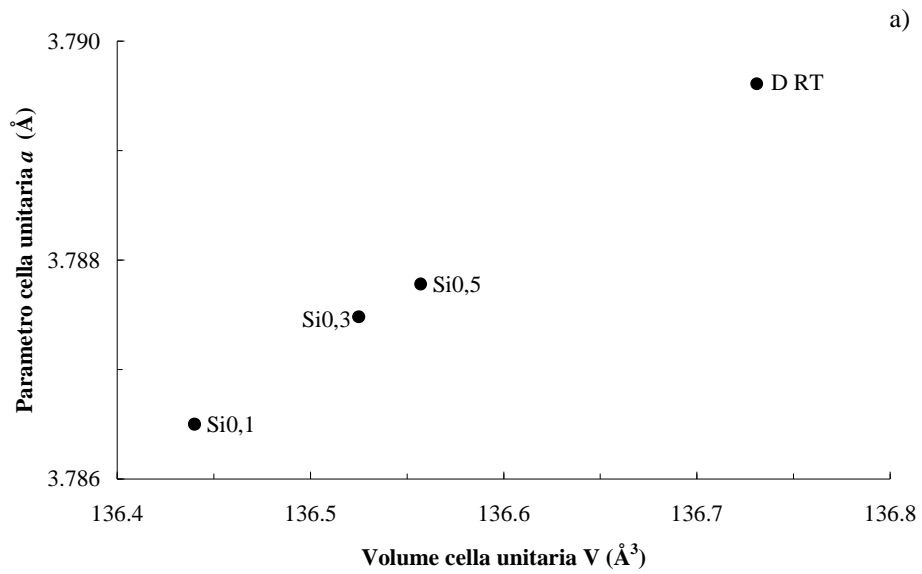


Fig.7.7 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 1000 °C. **Anatasio**: a) parametro di cella a ; b) parametro di cella c .

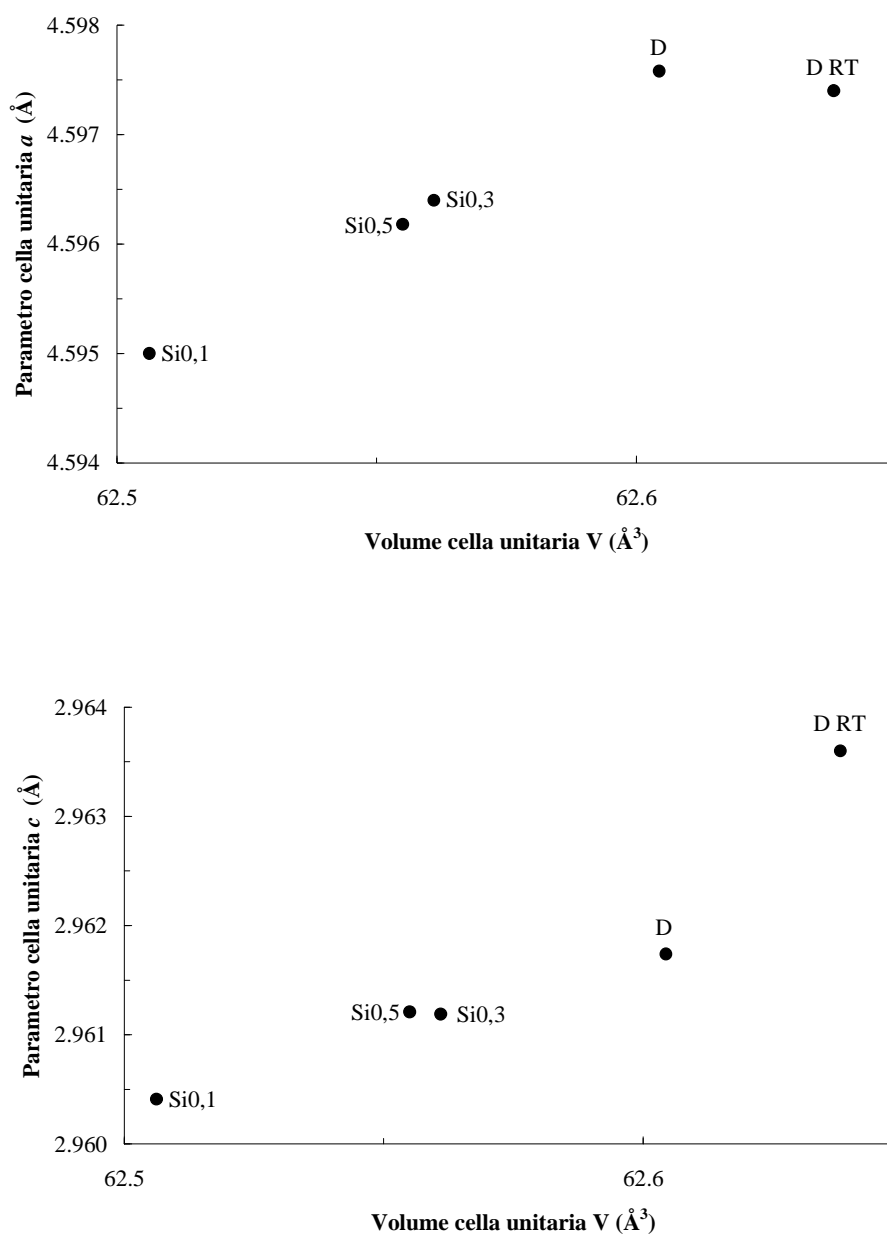


Fig.7.8 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 1000 °C. **Rutilo**: a) parametro di cella a ; b) parametro di cella c .

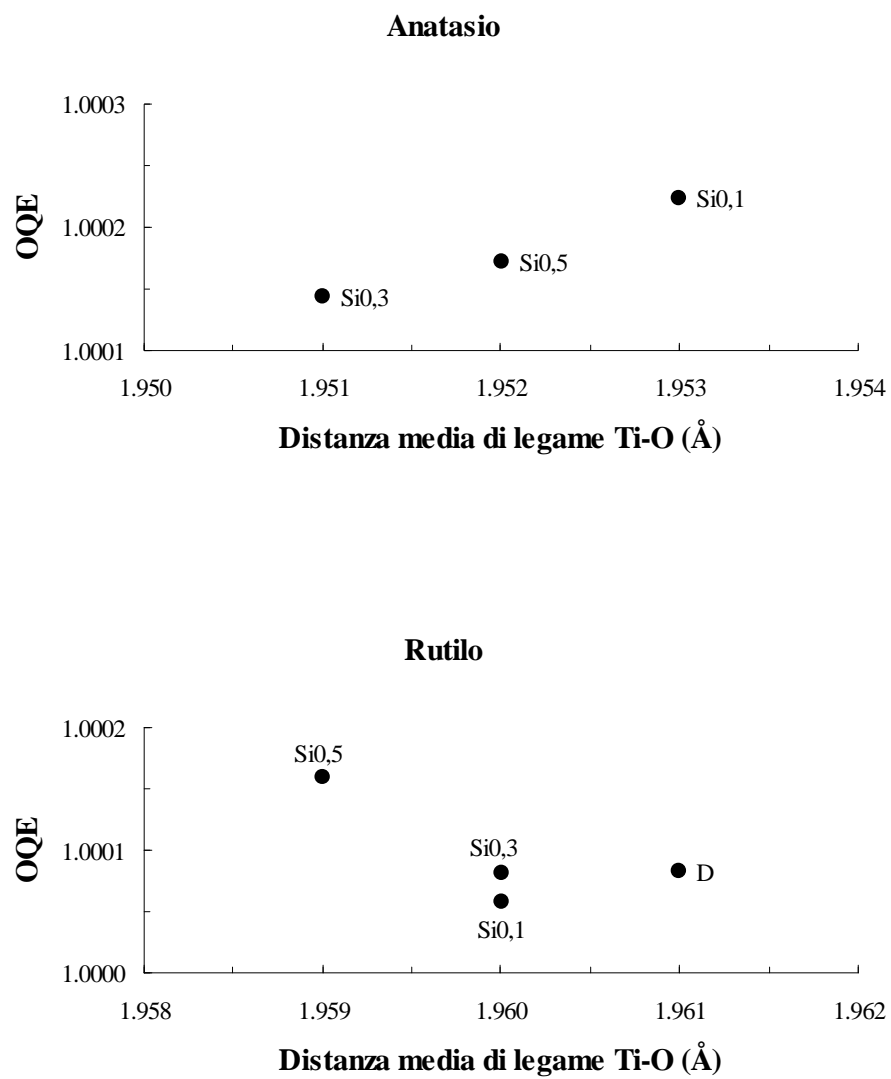


Fig. 7.9 – OQE Vs. $\langle \text{Ti-O} \rangle$ dei campioni trattati termicamente a 1000 °C.

7.2.3 Variazioni della dimensione media dei cristalliti

Il drogaggio della titania con SiO_2 , trattata alle diverse temperature, ha influenzato anche la variazione della dimensione media dei cristalliti alle diverse temperature, limitandone la crescita (vedasi Tabella 7.4).

Se da una parte la dimensione media dei cristalliti della polvere D trattata a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (100% rutilo) è di 54 nm, la dimensione media dei cristalliti di anatasio e rutilo dei campioni drogati e trattati termicamente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ è molto vicina a quella della polvere D non trattata termicamente (D_{RT}). Ad esempio, il campione Si0,3 trattato a $900\text{ }^\circ\text{C}$ ha dimensione dei cristalliti di anatasio e rutilo prossime a quelle della titania non drogata (23 e 36 nm contro 23 e 35 nm, rispettivamente). Come si vede nella Fig. 7.10, la dimensione media delle particelle di titania, nei campioni D , Si0,1 e Si0,5 , diminuisce distintamente all'aumentare dell'entità del drogaggio.

Campione	anatasio (nm)	rutilo (nm)	S_{BET} (m^2g^{-1})
D_{RT}	23	35	50,0
D_{900}	–	54	4,0
Si0,1_{900}	26	36	39,7
Si0,3_{900}	23	36	95,8
Si0,5_{900}	26	43	149,0
D_{950}	–	110	2,7
Si0,1_{950}	37	77	34,9
Si0,3_{950}	28	49	*
Si0,5_{950}	27	44	115,5
D_{1000}	–	112	1,8
Si0,1_{1000}	38	79	29,8
Si0,3_{1000}	32	67	58,8
Si0,5_{1000}	30	53	97,7

Tabella 7.4 – Dimensione media dei cristalliti di anatasio e rutilo e superficie specifica dei campioni preparati.

* La misura non è stata effettuata.

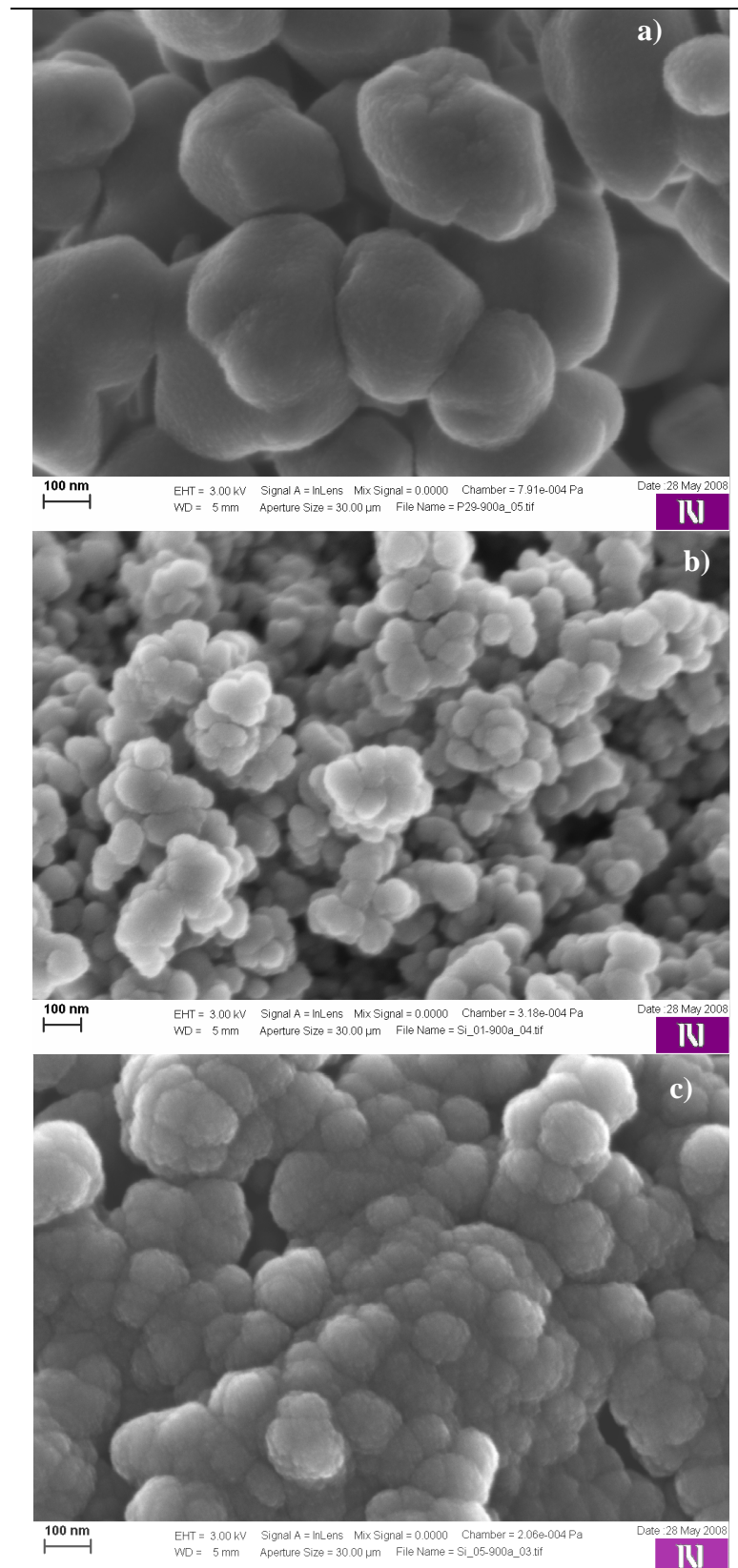


Figura 7.10 – Micrografie FE-SEM dei campioni: a) D; b) Si0,1; c) Si0,5 trattati termicamente a 900 °C. La dimensione media dei grani di titanio diminuisce drasticamente con l'aumentare della quantità di silice aggiunta.

A 950 °C, i cristalliti di anatasio presenti nei campioni drogati hanno dimensione media che va dai 27 nm del campione Si_{0,5} ai 37 nm del campione Si_{0,1}, per il quale la miscibilità fra i due ossidi è totale. I cristalliti di rutilo, presenti nei campioni drogati e trattati termicamente a 950 °C, mostrano un range dimensionale di 44-77 nm, di gran lunga inferiore ai 110 nm del campione *D*. La dimensione dei cristalliti di anatasio e rutilo diminuisce, quindi, linearmente con l'entità del drogaggio.

Anche alla temperatura di 1000 °C, la dimensione media dei cristalliti di rutilo è sempre inferiore a quella del campione non drogato e diminuisce linearmente con l'aumentare degli atomi di silicio per unità di formula aggiunti. La loro dimensione varia, infatti, da 53 a 79 nm, contro i 112 nm del campione *D*. A 1000 °C, la dimensione dei cristalliti dell'anatasio è nell'intervallo 30-38 nm e segue lo stesso andamento dei cristalliti di rutilo.

La diminuzione della dimensione media dei cristalliti di anatasio e rutilo, presenti nei campioni drogati e trattati termicamente, è dovuta al concomitante effetto dell'avvento di una soluzione solida anatasio-SiO₂ ed alla SiO₂ amorfa che, circondando le particelle di titania, si comporta da barriera termica limitando la crescita dei cristalliti di anatasio e rutilo [5]. Tali fenomeni hanno ritardato, prevenendo il mutuo contatto fra le particelle di anatasio, il raggiungimento della dimensione critica (r_c) oltre la quale l'anatasio si trasforma in rutilo [6], poiché la trasformazione di fase $A \rightarrow R$ è un processo di nucleazione e crescita [7]. Tale fenomeno è rilevabile dalle osservazioni al TEM, ove particelle di TiO₂ sono circondate da SiO₂ amorfa (Fig. 7.11).

La superficie specifica dei campioni TiO₂-SiO₂, quando trattati termicamente alla stessa temperatura, aumenta proporzionalmente alla quantità di silice aggiunta [8]. Inoltre, con l'aumentare della temperatura del trattamento termico, da 900 a 1000 °C, diminuisce la superficie specifica, per tutto il set di campioni. È evidente, quindi, l'apporto che dà l'inserimento di silice colloidale amorfa alla superficie specifica dei campioni, avendo essa stessa elevati valori di area superficiale (380 m²g⁻¹).

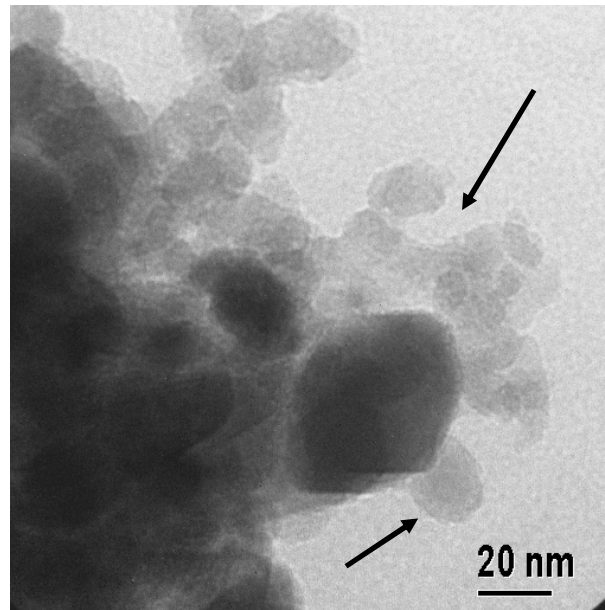


Fig. 7.11 – Micrografia TEM del campione Si_{0,3} trattato termicamente a 950 °C: SiO₂ amorfa (freccie nere) attorno a cristalli di TiO₂.

7.2.4 Fotoattività delle polveri

L'attività fotocatalitica delle polveri di titania è stata provata sia in fase liquida, sia in fase gassosa, secondo le metodologie esposte nel Capitolo 3.

I risultati degli esperimenti di fotodegradazione in fase liquida delle polveri trattate a 900 °C, sono riportati in Fig. 7.12. Come si vede dal grafico, i fotocatalizzatori più efficienti sono i campioni Si0,1 e Si0,3; il campione Si0,5 ha un'attività fotocatalitica leggermente minore. Da sottolineare anche la debole ma presente fotoattività del campione *D*, che trattato termicamente a 900 °C contiene solo rutilo. A 1000 °C l'attività fotocatalitica dei campioni diminuisce notevolmente, eccezion fatta per il campione Si0,1 (Fig. 7.13).

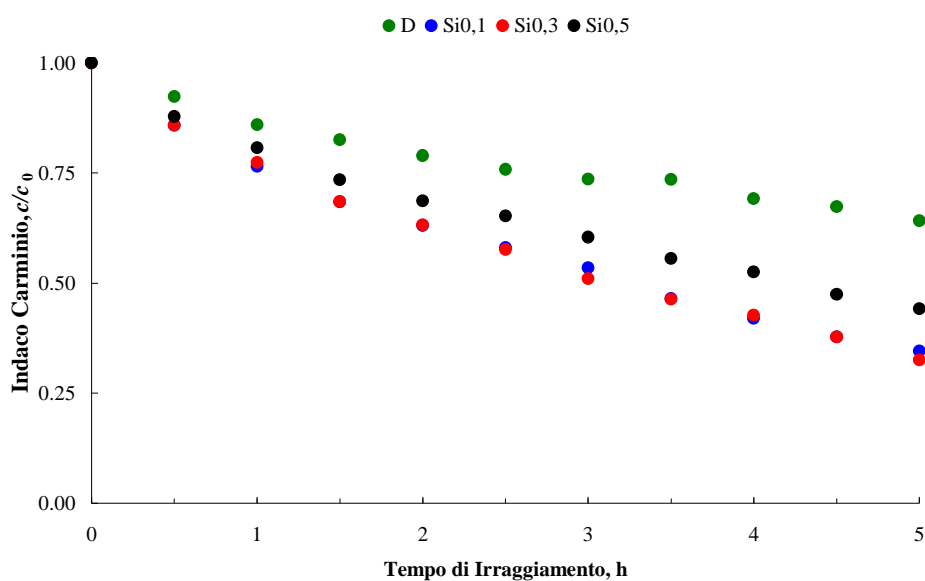


Fig. 7.12 – Attività fotocatalitica in fase liquida dei campioni trattati termicamente a 900 °C con il ciclo termico *a*.

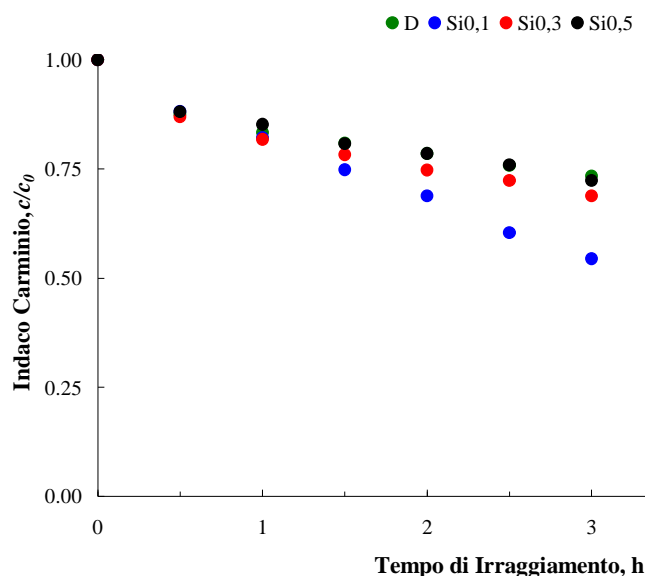


Fig. 7.13 – Attività fotocatalitica in fase liquida dei campioni trattati termicamente a 1000 °C con il ciclo termico a.

Nella Fig. 7.14, è riportato il tipico andamento di degradazione dell'isopropanolo e successiva formazione-degradazione dell'acetone, nel sistema considerato. Come si vede in figura, non appena ha inizio l'irraggiamento UV (linea nera verticale), l'isopropanolo comincia a degradare a favore della formazione del suo primo intermedio, l'acetone.

La fotoattività delle polveri in fase gassosa è mostrata in Fig. 7.15. Anche in questo caso, il fotocatalizzatore più efficiente è il campione Si0,1 trattato termicamente a 900 °C: il tasso di formazione iniziale di acetone è di 4,8 ppm/min. Va anche evidenziata la fotoattività del rutilo, campione *D* trattato termicamente a 900 °C (1,7 ppm/min).

È interessante notare come l'attività fotocatalitica dei campioni mostri andamenti simili a prescindere dalla natura del test di fotodegradazione, sia esso in fase liquida o gassosa. È per questo motivo che i risultati ottenuti saranno discussi in maniera univoca.

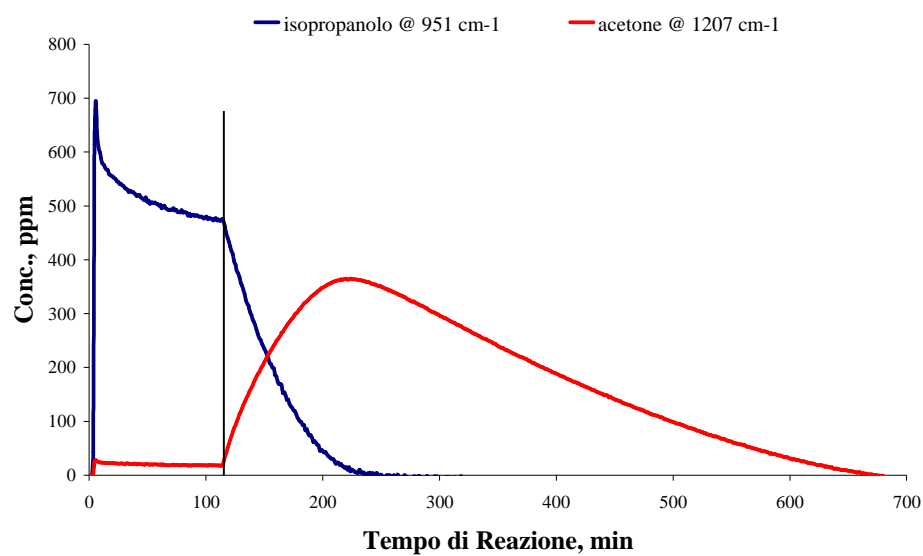


Fig. 7.14 – Tipico andamento di degradazione dell'isopropanolo e successiva formazione-degradazione dell'acetone, nel sistema considerato.

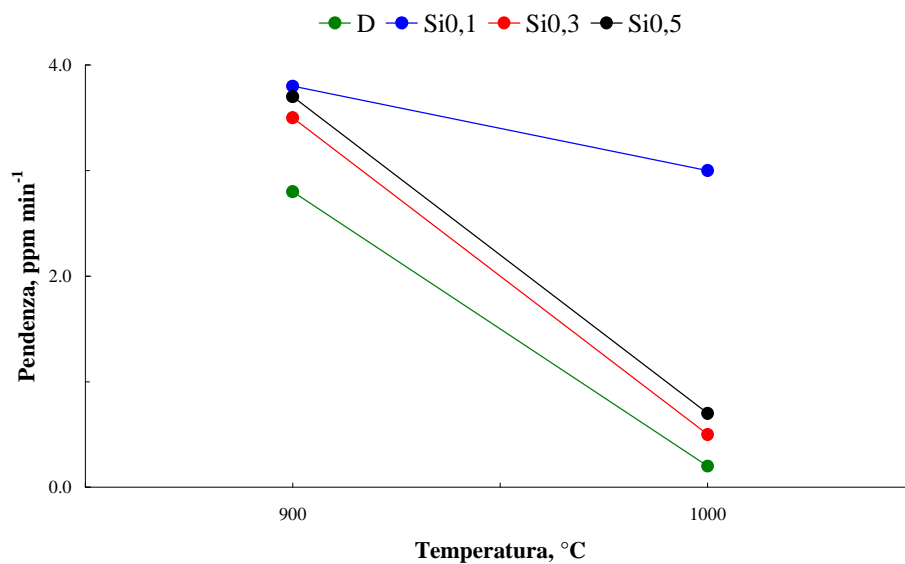


Fig. 7.15 – Attività fotocatalitica in fase gas dei campioni trattati termicamente con il ciclo termico a.

Per quanto riguarda i risultati ottenuti con i campioni trattati termicamente a 900 °C, è da notare come il rutilo, presente nei campioni *D* trattati alle diverse temperature e sempre presente, seppur in diverse quantità nei campioni drogati, abbia ancora un ruolo nella reazione fotocatalitica. Essendo un semiconduttore, il rutilo mostra una sua fotoattività, anche se questa, nei campioni *D*, è inferiore a quella delle polveri drogate [9]. Il campione *D*, trattato termicamente alla stessa temperatura, infatti, ha una fotoattività apprezzabile, sia in fase liquida sia in fase gassosa e ciò è imputabile alle ancora ridotte dimensioni dei suoi cristalliti (54 nm) a tale temperatura. A 900 °C, l'aggiunta di SiO₂ migliora notevolmente la fotoattività di tutti i campioni, rispetto al campione *D*, nonostante la presenza di rutilo e fase amorfa, nei campioni ove l'aggiunta di silicio sia maggiore a 0,1 apuf. Fra i vari campioni trattati termicamente a 900 °C, il fotocatalizzatore più efficace è il campione Si0,1, ossia il campione ove la fase amorfa è assente, ma è presente la maggior quantità di rutilo (75,2%). Da analisi XPS di tale campione, emerge come nel guscio superficiale delle particelle (primi 2-3 nm) ci sia tanto Ti quanto Si (Fig. 7.16), a differenza del campione *D*, dove è presente solo Ti. La SiO₂ che circonda le particelle di TiO₂, è rilevata anche da microscopia al TEM (Fig. 7.17). È quindi lecito affermare che il SiO₂ amorfo agisce da dominio adsorbente, mentre il TiO₂ da fotocatalizzatore [10]. Oltre a ciò, le ridotte dimensioni delle particelle e, di conseguenza, l'elevata superficie specifica, coadiuvano l'attività fotocatalitica. È da considerare inoltre, come la presenza di legami Ti–O–Si all'interfaccia TiO₂/SiO₂, i quali, possedendo elevata acidità di Brønsted, potenziano l'attività fotocatalitica [11,12]. Il fotocatalizzatore meno efficiente fra i campioni trattati termicamente a 900 °C, è il campione Si0,5, che, nonostante possenga la maggior quantità assoluta di anatasio (71,4%, cfr. Tabella 7.2), contiene la maggior quantità di fase amorfa (48,7%). In questo caso, con ogni probabilità, l'eccessiva quantità di fase amorfa attorno alle particelle di titania, ostacola la fotoattività.

A 1000 °C, diminuisce l'attività fotocatalitica di tutti i campioni. Ciò è più evidente per i campioni *D*, Si0,3 e Si0,5, i quali hanno, rispettivamente, 36,3% e 50,4% di anatasio, in valori assoluti escluso l'amorfo (cfr. Tabella 7.2), ma 25% e 44% di fase amorfa (cfr. Tabella 7.1). L'unico campione che mantiene

un'attività fotocatalitica accettabile è il campione SiO₁, quello cioè, ove la miscibilità fra le due fasi è completa. Tale comportamento è da spiegare con la maggiore dimensione dei cristalliti e la minore superficie specifica di tali campioni. Inoltre, nei campioni SiO₃ e SiO₅ vi è un eccesso di fase amorfa e ciò, a 1000 °C, sommato alla maggiore dimensione dei cristalliti e la minore superficie specifica, può nuocere alla fotoattività. Prova ne sia il campione SiO₁: il fotocatalizzatore più efficiente, composto dal 90,8% di rutilo, ma per il quale la miscibilità fra TiO₂ e SiO₂ è totale e, quindi, non vi è fase amorfa.

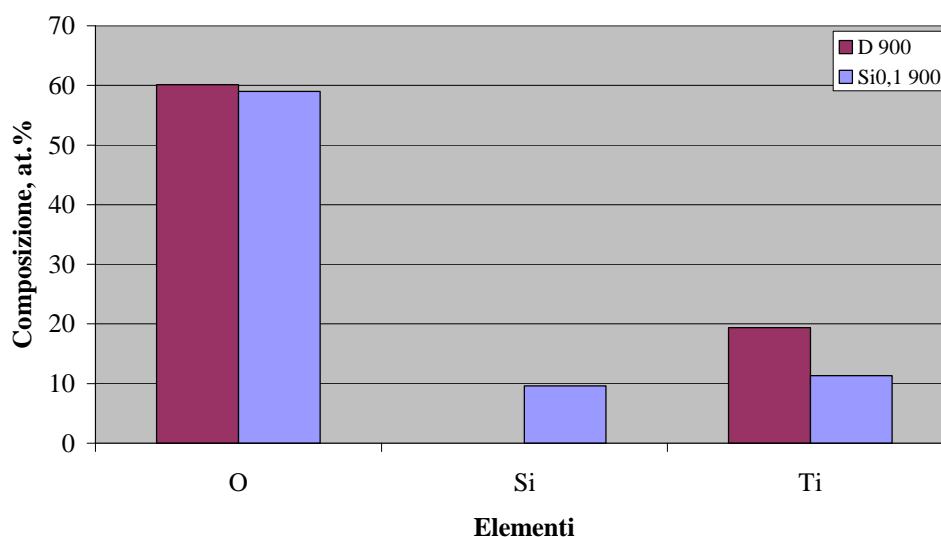


Fig. 7.16 – Analisi XPS dei campioni D e SiO₁ trattati termicamente a 900 °C.

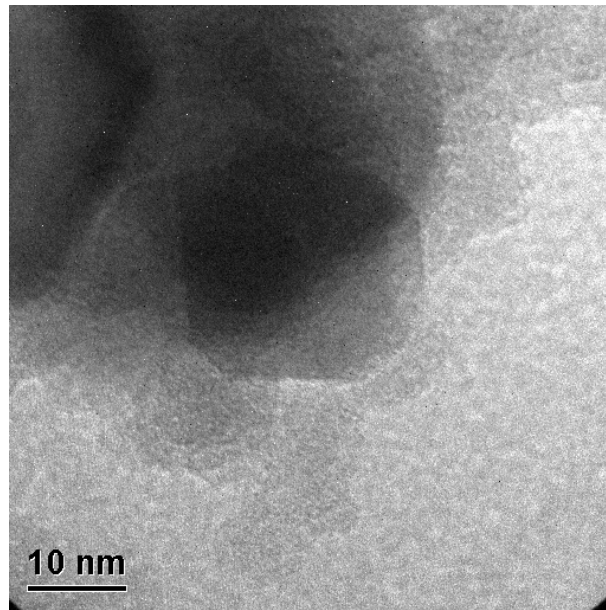


Fig. 7.17 – Micrografia TEM del campione Si0,1 trattato termicamente a 900 °C: SiO₂ amorfa che circonda cristalli di TiO₂.

7.3 Polveri drogate trattate termicamente con ciclo rapido

7.3.1 Variazioni della composizione di fase del biossido di titanio drogato

Le polveri trattate termicamente con il ciclo di cottura *b* hanno subito le medesime variazioni, dal punto di vista cristallografico, delle loro omologhe trattate termicamente col *ciclo a*.

Nelle Tabelle 7.5 è riportata la composizione di fase dei campioni trattati termicamente con il *ciclo b*. Anche in questo caso la miscibilità fra TiO_2 e SiO_2 è limitata a 0,1 apuf. Per valori superiori, per tutte e tre le temperature utilizzate, è sempre presente una certa quantità di fase amorfa, ascrivibile alla silice che non è entrata nel reticolo cristallino del TiO_2 . Inoltre, aggiungendo più di 0,1 atomi di Si per unità di formula, il completamento della transizione di fase $A \rightarrow R$ è ritardato a temperature superiori a 1200 °C.

Alla temperatura di 900 °C, il campione $\text{Si}_{0,1}$ è composto del 19,3% di anatasio e del 80,7% di rutilo; il campione $\text{Si}_{0,3}$, è quello ad avere la maggior quantità di anatasio, il 48,6%, a fronte di 27,4% di rutilo e 24,1% di fase amorfa. Il campione cui è stata aggiunta la massima quantità di silice amorfa, il campione $\text{Si}_{0,5}$, contiene il 42,4% di anatasio ed il 16,5% di rutilo, ma anche la massima quantità di fase amorfa (41,2%).

A 1000 °C, il campione $\text{Si}_{0,1}$ ha il 5,7% di anatasio ed il 94,3% di rutilo. Aumentando l'entità del drogaggio a 0,3 atomi di silice per unità di formula (campione $\text{Si}_{0,3}$), si ha il 28,2% di anatasio, 35% di rutilo e 36,7% di fase amorfa. Il campione dove il rapporto Ti:Si è 1:1 ($\text{Si}_{0,5}$), contiene il 26,7% di anatasio, il 22,4% di rutilo ed il 50,8% di fase amorfa.

Alla temperatura più alta, 1200 °C, il campione $\text{Si}_{0,1}$ ha terminato la transizione di fase $A \rightarrow R$; il campione $\text{Si}_{0,3}$ contiene ancora 1,2% di anatasio ed il 77,2% di rutilo, mentre la fase amorfa è il 21,6%. Il campione $\text{Si}_{0,5}$ il 2,5% di anatasio, il 43,6% di rutilo e la maggiore quantità di fase amorfa, 53,9%.

Campione	Composizione di fase		
	anatasio (%)	rutilo (%)	amorfo (%)
<i>D RT</i>	84,9(1)	15,1(3)	0
<i>D 900</i>	0	100	0
Si0,1 900	19,3(3)	80,7(1)	0
Si0,3 900	48,6(1)	27,4(1)	24,1(4)
Si0,5 900	42,4(1)	16,5(1)	41,2(4)
<i>D 1000</i>	0	100	0
Si0,1 1000	5,7(1)	94,3(1)	0
Si0,3 1000	28,2(1)	35,0(1)	36,7(4)
Si0,5 1000	26,7(1)	22,4(1)	50,8(4)
<i>D 1200</i>	0	100	0
Si0,1 1200	0	100	0
Si0,3 1200	1,2(1)	77,2(3)	21,6(8)
Si0,5 1200	2,5(1)	43,6(3)	53,9(7)

Tabella 7.5 – *Composizione di fase dei campioni preparati.*

I valori fra parentesi rappresentano le deviazioni standard, riferite all'ultima cifra decimale.

Campione	Composizione di fase	
	anatasio (%)	rutilo (%)
D 900	0	100
Si0,1 900	19,3	80,7
Si0,3 900	63,9	36,1
Si0,5 900	72,0	28,0
D 1000	0	100
Si0,1 1000	5,7	94,3
Si0,3 1000	44,6	55,4
Si0,5 1000	54,4	45,6
D 1200	0	100
Si0,1 1200	0	100
Si0,3 1200	1,5	98,5
Si0,5 1200	5,4	94,6

Tabella 7.6 – *Composizione di fase dei campioni preparati: quantità assolute di anatasio e rutilo, rapportati a 100 escludendo la fase amorfa.*

Nella Tabella 7.6, sono riportate le quantità assolute di anatasio e rutilo, rapportate a 100, escludendo la fase amorfa. Come chiaramente visibile, a parità di temperatura, con l'aumentare della quantità di silice inserita, aumenta anche la quantità di anatasio presente.

7.3.2 Parametri di cella unitaria e distorsione del sito ottaedrico

Il trattamento termico delle polveri con il *ciclo b* fa variare i parametri della cella unitaria di anatasio e rutilo (vedi Tabella 7.7). I risultati ottenuti sono i seguenti:

1. a 900 °C, i parametri di cella *a* e *c* dell'anatasio hanno lo stesso andamento di quelli dei loro omologhi trattati termicamente col ciclo lento, ossia: Si0,1<Si0,3<Si0,5 (Fig. 7.18).

Nel rutilo, invece, i valori dei parametri di cella *a* e *c* del campione Si0,1 sono più piccoli di quelli del campione *D*; gli altri campioni drogati (Si0,3 e Si0,5) hanno parametri di cella maggiori rispetto a quelli del campione di

referimento (Fig. 7.19). Se ne intuisce, riferendosi ancora una volta alla legge di Vegard [1] che, con il ciclo termico rapido, alla temperatura di 900 °C, lo ione $^{[6]}\text{Si}^{4+}$ entra nel reticolo cristallino del rutilo a sostituire lo ione $^{[6]}\text{Ti}^{4+}$, solo quando il drogaggio è pari a 0,1 apuf.

Campione	Parametri di cella					
	anatasio			rutilo		
	$a=b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	$a=b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
D RT	3,7896(2)	9,5174(6)	136,68(1)	4,5974(4)	2,9636(4)	62,64(1)
D 900	–	–	–	4,5958(1)	2,9605(1)	62,53(2)
Si0,1 900	3,7868(3)	9,5124(13)	136,40(2)	4,5955(1)	2,9604(1)	62,52(1)
Si0,3 900	3,7882(2)	9,5134(6)	136,52(1)	4,5969(2)	2,9617(2)	62,59(1)
Si0,5 900	3,7890(2)	9,5151(5)	136,60(1)	4,5978(3)	2,9621(2)	62,62(1)
D 1000	–	–	–	4,5962(1)	2,9610(1)	62,55(1)
Si0,1 1000	3,7861(10)	9,504(5)	136,23(9)	4,5947(2)	2,9606(1)	62,50(1)
Si0,3 1000	3,7872(2)	9,5145(9)	136,47(2)	4,5961(2)	2,9609(1)	62,55(1)
Si0,5 1000	3,7894(3)	9,5176(8)	136,67(2)	4,5983(3)	2,9626(2)	62,64(1)
D 1200	–	–	–	4,5970(1)	2,9614(1)	62,58(1)
Si0,1 1200	–	–	–	4,5955(1)	2,9621(1)	62,56(1)
Si0,3 1200	3,7896(24)	9,423(14)	135,33(24)	4,5964(2)	2,9627(1)	62,59(1)
Si0,5 1200	3,7901(13)	9,480(7)	136,18(13)	4,5980(2)	2,9634(1)	62,65(1)

Tabella 7.7 – Parametri di cella dei campioni preparati.

I valori fra parentesi rappresentano le deviazioni standard, riferite all'ultima cifra decimale.

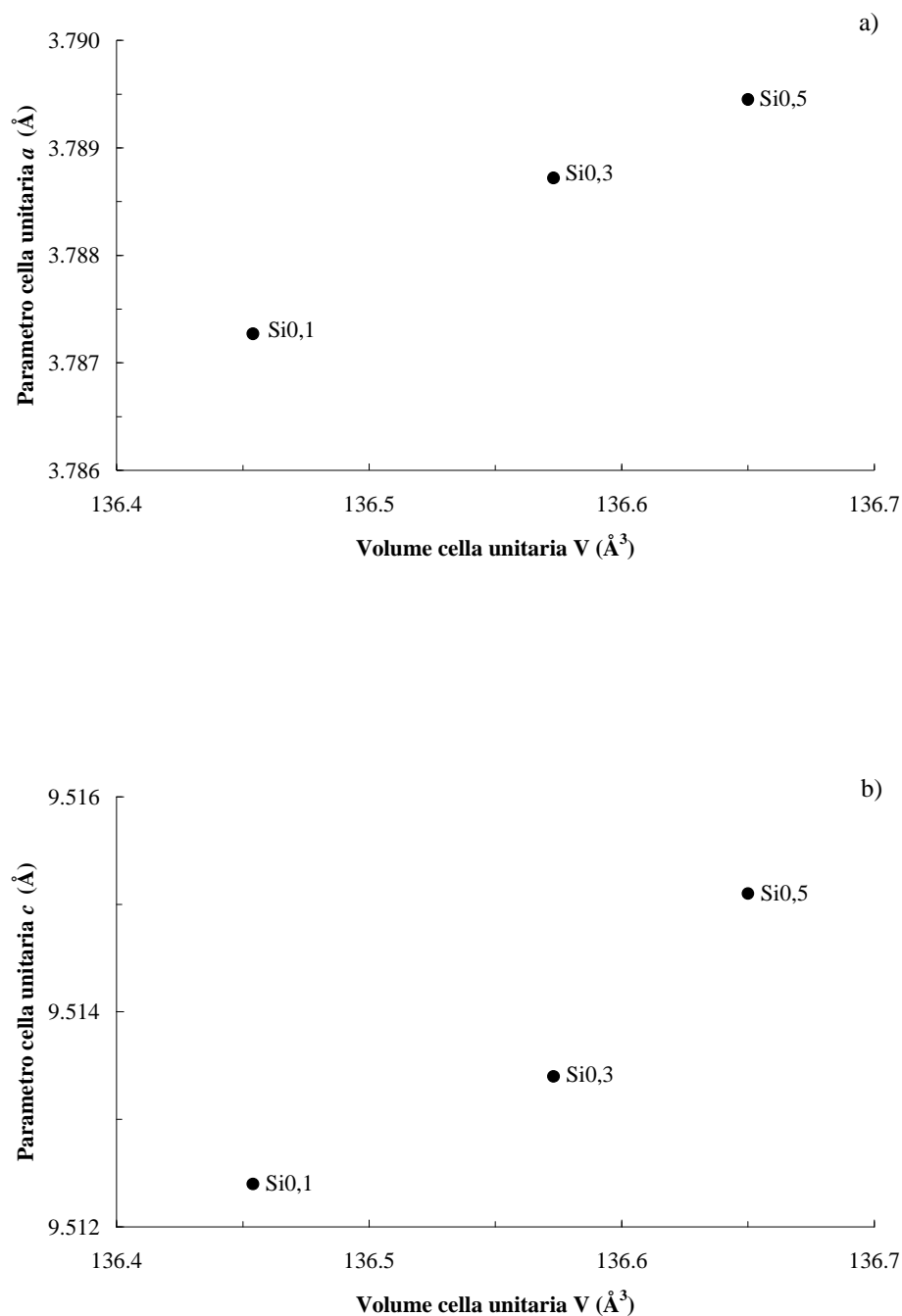


Fig. 7.18 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 900 °C. **Anatasio**: a) parametro di cella *a*; b) parametro di cella *c*.

Per quanto riguarda il sito ottaedrico del rutilo, la distanza media di legame $\langle \text{Ti-O} \rangle$ dei campioni drogati è sempre inferiore a quella del campione di riferimento, per il campione Si_{0.5}, si ha la massima distorsione. Tale comportamento, è spiegabile con l'ingresso del silicio nella struttura che

distorce il sito TiO_6 . Per quel che riguarda l'anatasio, si può solamente dire che il campione $\text{SiO}_{0,1}$ è quello ad avere, fra il set di campioni drogati, la massima distanza media di legame $\langle \text{Ti-O} \rangle$ ed anche la massima distorsione (Fig. 7.20).

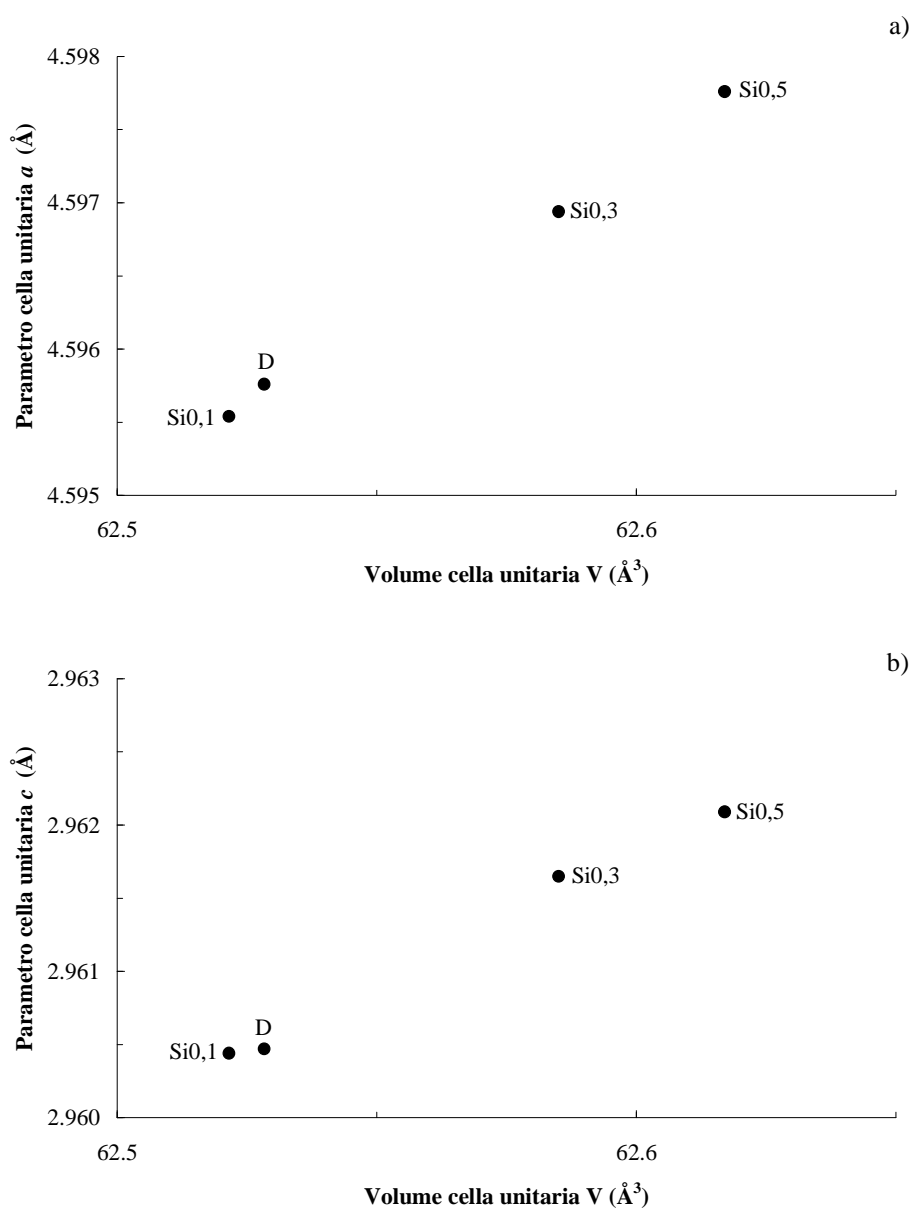


Fig. 7.19 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 900 °C. **Rutilo**: a) parametro di cella a; b) parametro di cella c.

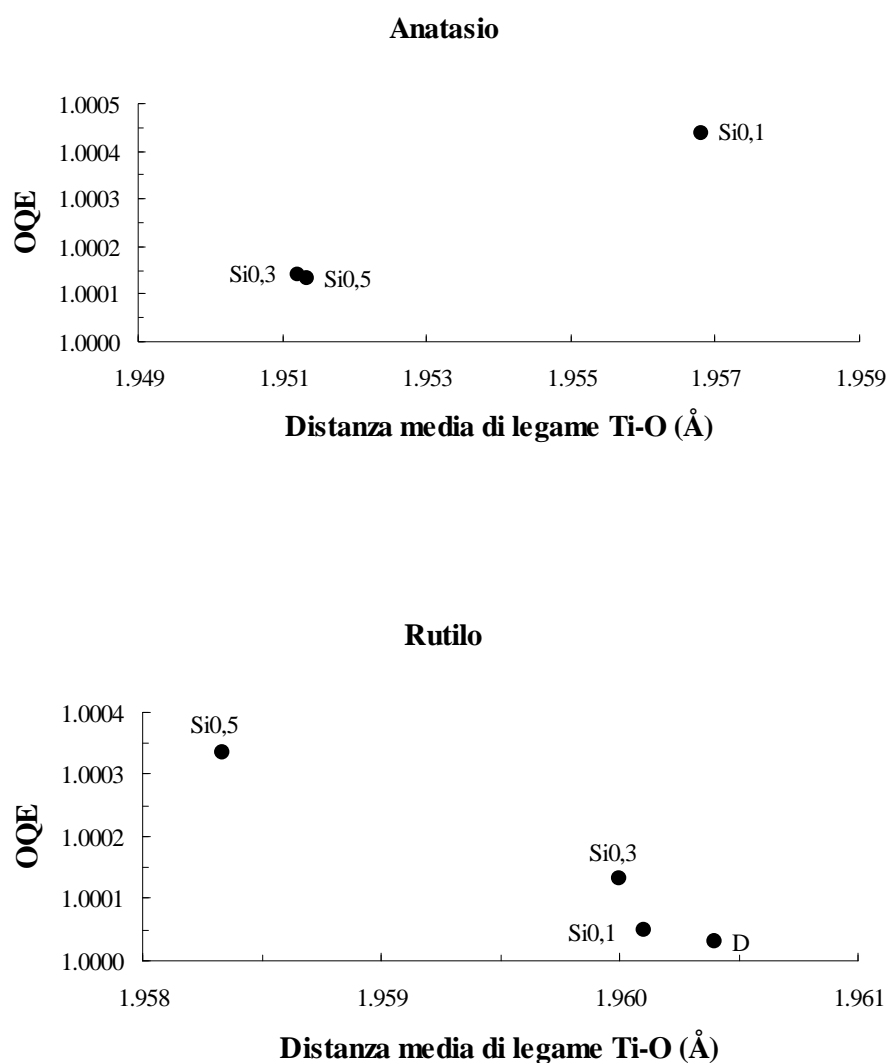


Fig. 7.20 – *OQE Vs. $\langle \text{Ti-O} \rangle$ dei campioni trattati termicamente a 900 °C.*

Se, invece, si osserva il sito ottaedrico del rutilo presente nei campioni trattati termicamente a 900 °C, da un diverso punto di vista, ossia, se ci si sofferma sulle distanze $M\text{-O}$ apicali e basali, si ha un andamento diverso. A tale temperatura, con l'aumentare dell'entità del drogaggio, aumentano le due distanze di legame Ti-O apicali e diminuiscono le quattro distanze Ti-O equatoriali, rispetto ai medesimi valori del campione D di riferimento. Con l'aumentare dell'entità del drogaggio, il sito ottaedrico si allunga (Fig. 7.21).

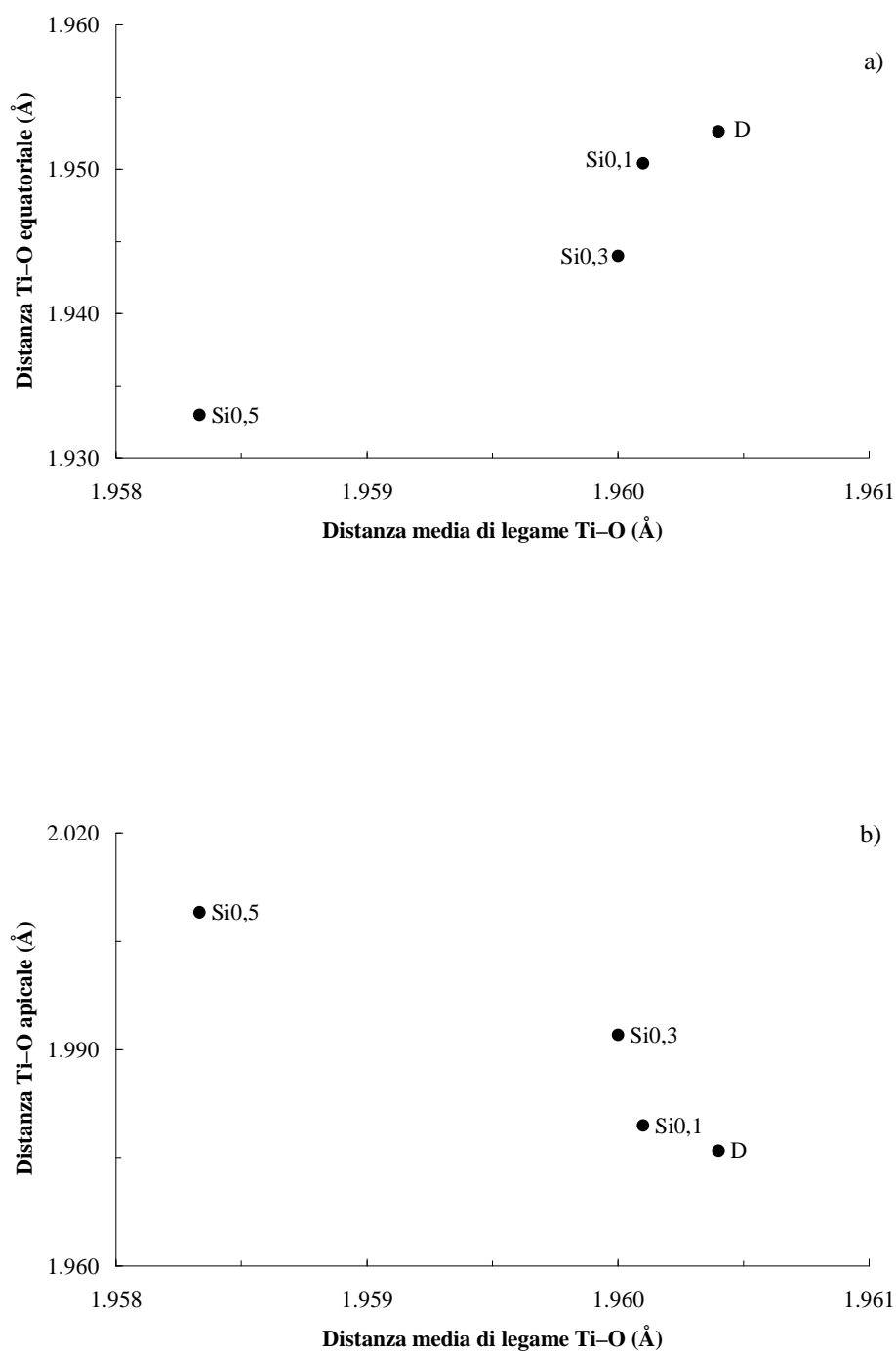


Fig. 7.21 – Sito ottaedrico del rutilo presente nei campioni trattati termicamente a 900 °C: a) distanza di legame equatoriale Ti–O Vs. distanza media di legame Ti–O; b) distanza di legame apicale Ti–O Vs. distanza media di legame Ti–O.

Tale andamento è visibile ancor meglio nella Fig. 7.22, dove sono riportate la cella unitaria ed il sito ottaedrico TiO_6 del rutilo presente nei campioni *D* e $\text{Si}_{0,5}$ trattati a 900 °C: la visuale è lungo l'asse *c* e gli atomi di Ti sono rappresentati in giallo, quelli di O in nero. Le strutture cristalline sono state realizzate con il software DRAWxtl [13], utilizzando le relative strutture ottenute dai raffinamenti Rietveld, eseguiti per mezzo del software GSAS-EXPGUI [14,15].

Ciò è spiegabile invocando l'effetto Jahn-Teller [16]: l'inserimento di Si^{4+} nella struttura cristallina del TiO_2 (rutilo), provoca una degenerazione dello stato elettronico nell'ottaedro TiO_6 , bilanciata dall'avvenuta distorsione, presente come elongazione lungo l'asse *z* dell'ottaedro che, necessariamente, ne riduce la simmetria.

Quindi, l'inserimento dello ione Si^{4+} , fa sì che un elettrone occupi l'orbitale degenero d_z^2 , così che i legami fra il metallo e i due leganti lungo la direzione *z* si allunghino e, di conseguenza, si indeboliscano, rispetto ai quattro presenti sul piano equatoriale. Si ha, cioè, una distorsione tetraedrica, con riduzione della simmetria, che passa da O_h a D_{4h} .

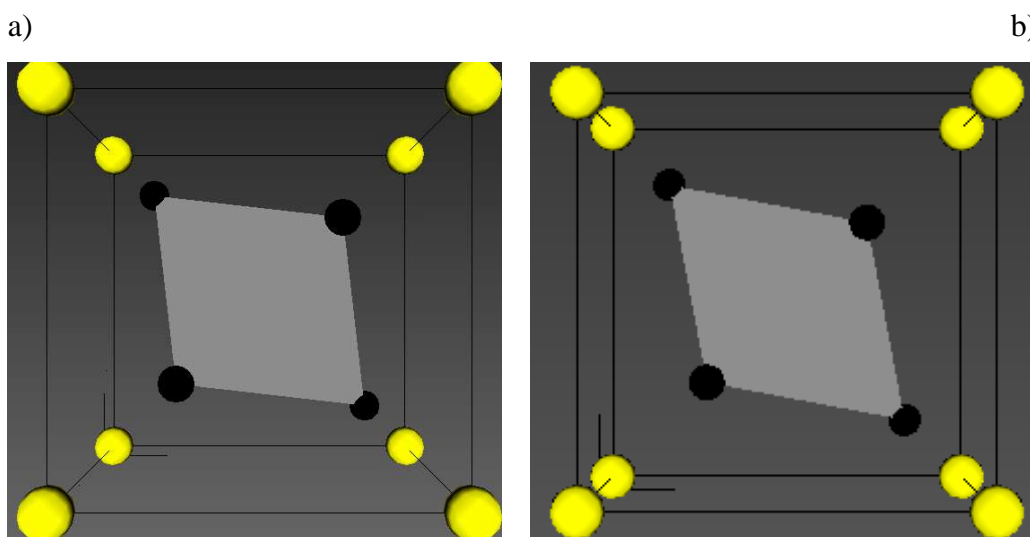


Fig. 7.22 – a) cella unitaria e sito ottaedrico TiO_6 del rutilo presente nel campione *D* trattato a 900 °C; b) cella unitaria e sito ottaedrico TiO_6 del rutilo presente nel campione $\text{Si}_{0,5}$ trattato anch'esso a 900 °C.

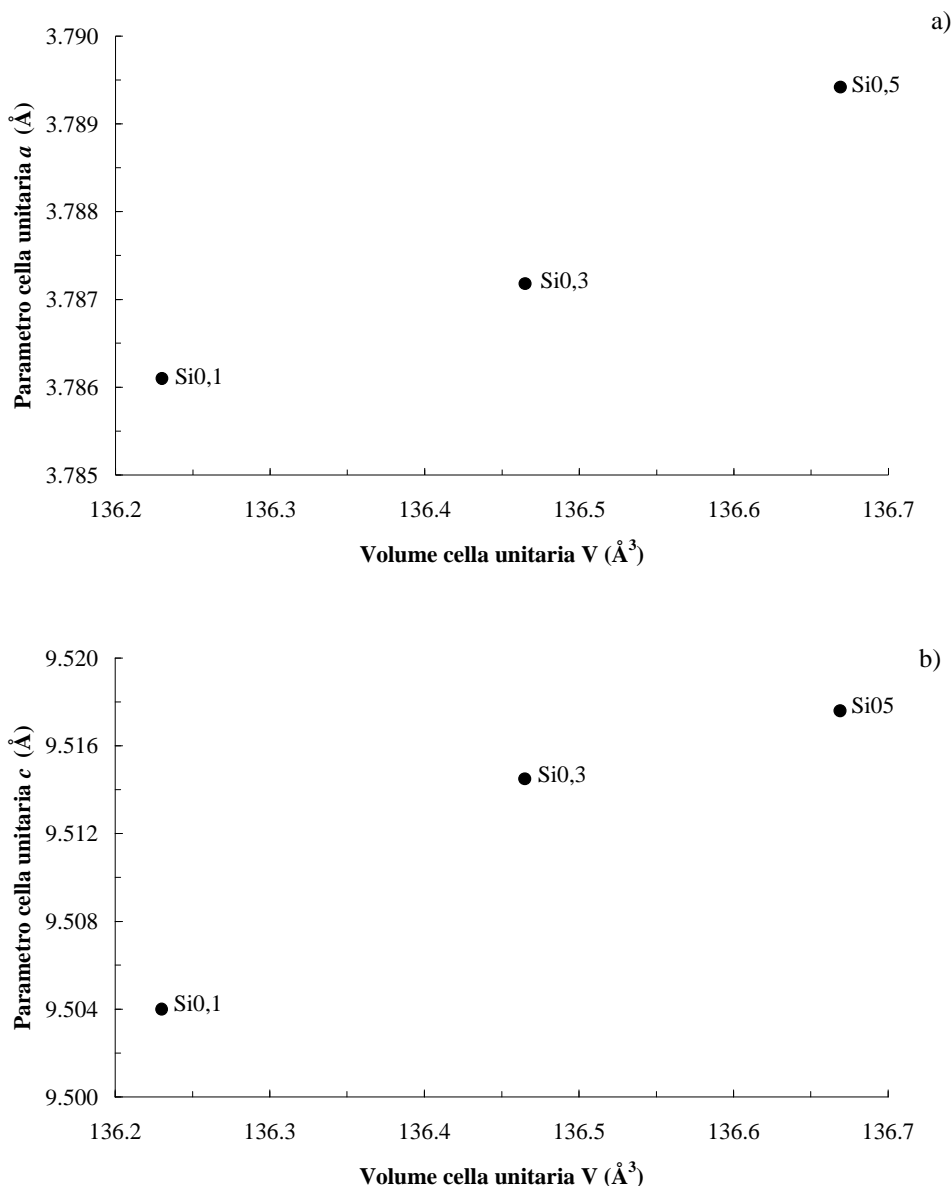


Fig. 7.23 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 1000 °C. **Anatasio**: a) parametro di cella a ; b) parametro di cella c .

2. Alla temperatura di 1000 °C, i parametri di cella dell'anatasio seguono il consueto andamento: $\text{Si}_{0,1} < \text{Si}_{0,3} < \text{Si}_{0,5}$ (Fig. 7.23). Per quanto riguarda la distorsione angolare, l'anatasio presente nella polvere $\text{Si}_{0,1}$ ha il sito ottaedrico più distorto nonché la maggior distanza di legame $\langle \text{Ti}-\text{O} \rangle$ di tutto il set di campioni (Fig. 7.25): ciò sta a significare che lo ione Si^{4+} , in tale campione, è entrato occupando preferenzialmente posizioni interstiziali. Per ciò che riguarda il rutilo, i campioni $\text{Si}_{0,1}$ e $\text{Si}_{0,3}$ hanno gli assi a e c della cella

unitaria inferiori a quelli del campione di riferimento *D* (Fig. 7.24). Per tali campioni, si ha, perciò, l'ingresso dello ione Si^{4+} nella struttura cristallina del rutilo. Circa il sito ottaedrico cui è coordinato il Ti^{4+} nel rutilo, la differenza di OQE fra i campioni drogati ed il riferimento, è trascurabile. I campioni drogati, hanno, però, distanza di legame $\langle \text{Ti-O} \rangle$ sempre maggiore a quella del campione *D* e ciò è più evidente nel campione Si0,5: in questo caso, lo ione Si^{4+} tende ad occupare, di preferenza, posizioni interstiziali (Fig. 7.25).

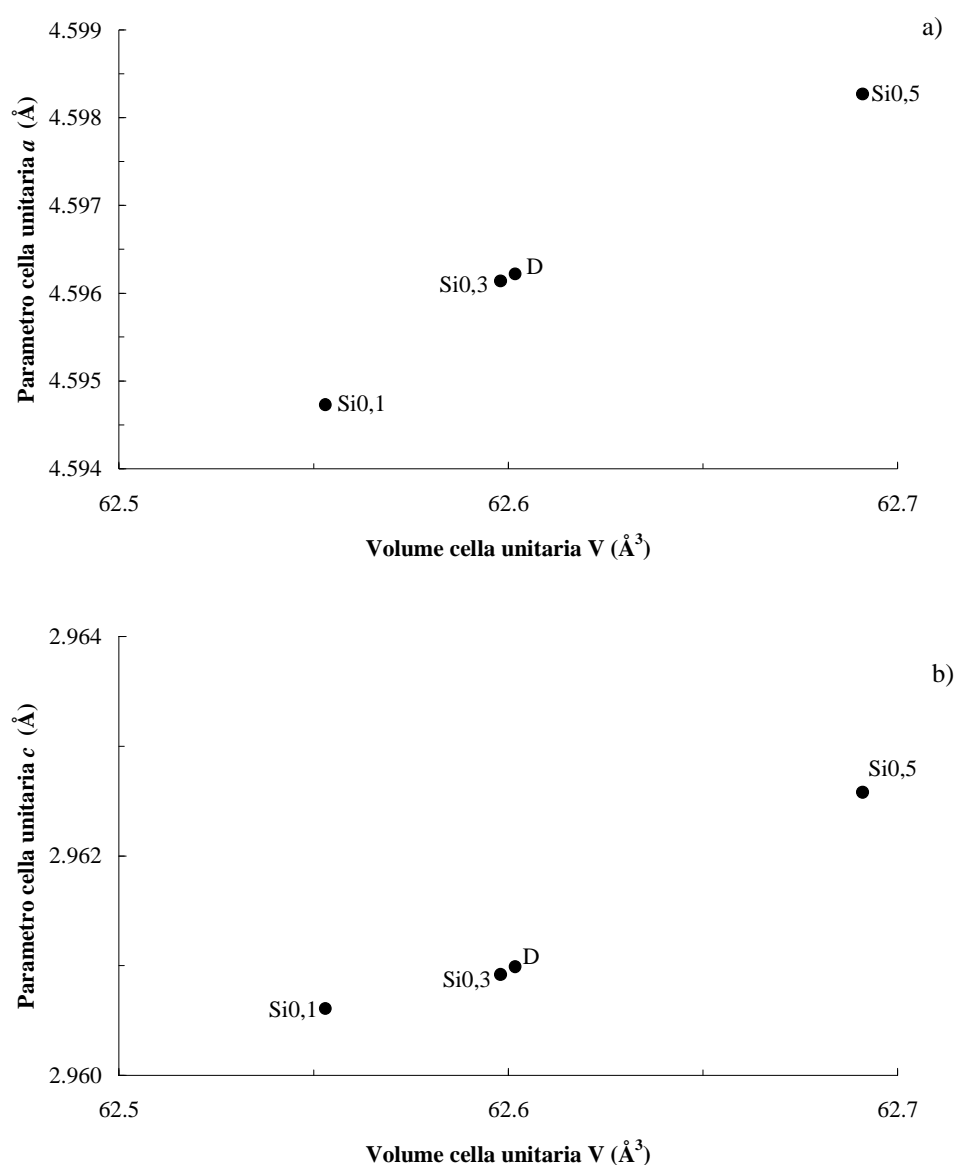


Fig. 7.24 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 1000 °C. **Rutilo**: a) parametro di cella *a*; b) parametro di cella *c*.

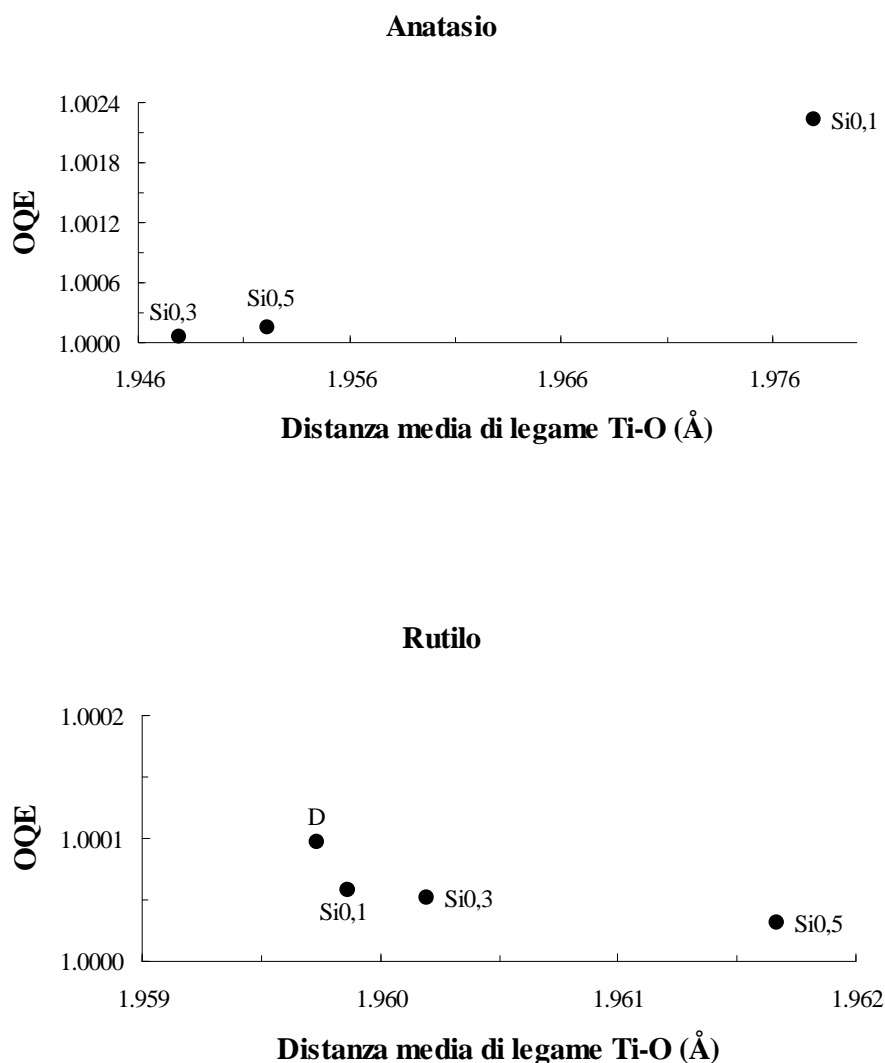


Fig. 7.25 – OQE Vs. $\langle \text{Ti-O} \rangle$ dei campioni trattati termicamente a 1000 °C.

A 1000 °C, le distanze Ti–O equatoriali ed apicali del sito ottaedrico del rutilo, hanno un andamento opposto rispetto a quanto visto a 900 °C. La distanza Ti–O equatoriale, cioè, aumenta linearmente con l’aumentare dell’entità del drogaggio, così come decresce linearmente la distanza Ti–O apicale. A 1000 °C, il sito ottaedrico del rutilo si comprime (Fig. 7.26). In questo caso, riferendosi ancora una volta all’effetto Jahn-Teller, l’inserimento dello ione Si^{4+} , fa in modo che, per eliminare la configurazione elettronica degenerata, un elettrone occupi l’orbitale degenerato $d_{x^2-y^2}$, così che i

legami fra il metallo e i quattro leganti lungo il piano equatoriale ($x-y$) si allungano. Il teorema di Jahn-Teller, infatti, prevede che la simmetria si allontanerà da quella ottaedrica, ma non dove abbia luogo la distorsione [17]. E la distorsione lungo il piano $x-y$, così come quella lungo l'asse z , appartiene alle distorsioni possibili.

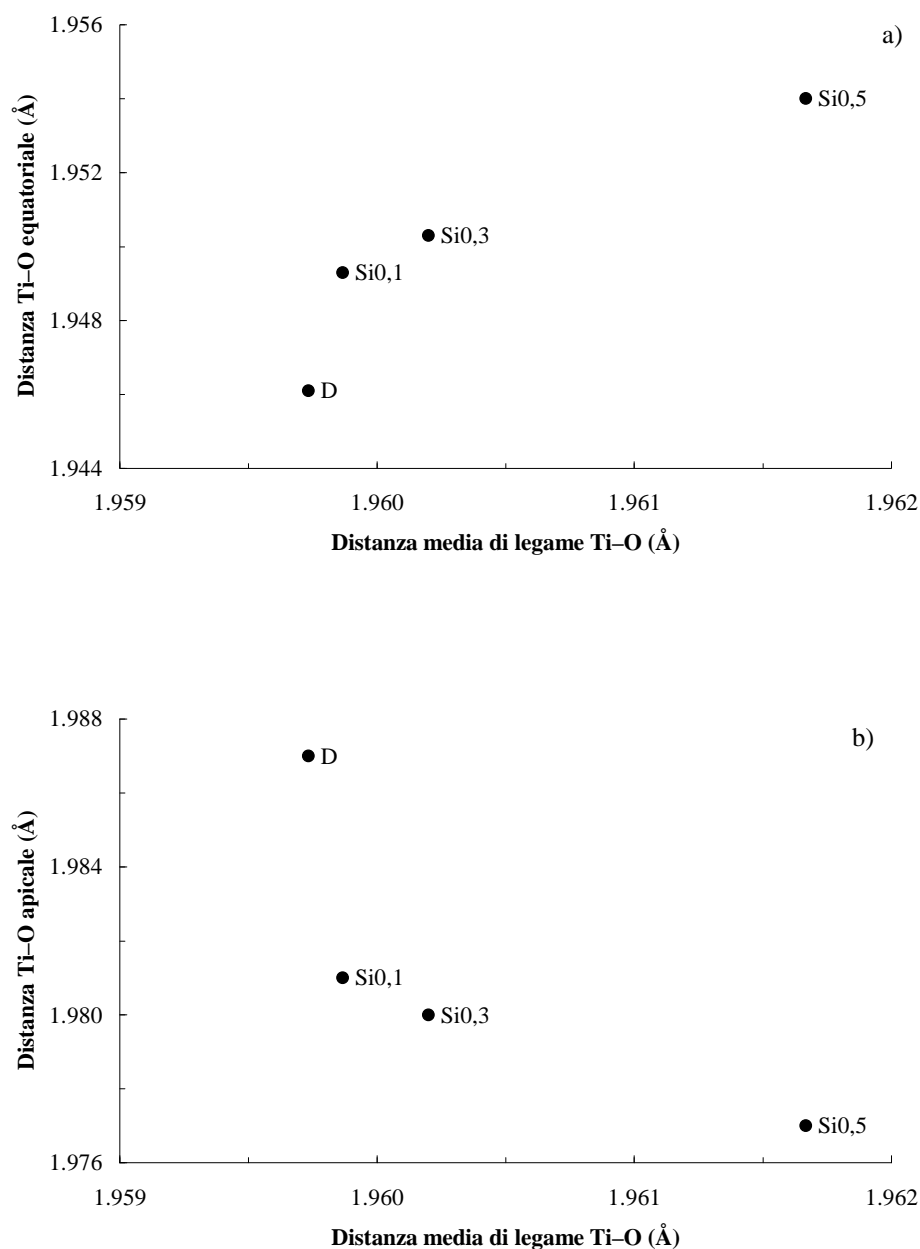


Fig. 7.26 – Sito ottaedrico del rutile presente nei campioni trattati termicamente a 1000 °C: a) distanza di legame equatoriale Ti-O Vs. distanza media di legame Ti-O; b) distanza di legame apicale Ti-O Vs. distanza media di legame Ti-O.

3. A 1200 °C, infine, i parametri di cella a e c dell'anatasio hanno, il seguente trend: $\text{Si}_{0,3} < \text{Si}_{0,5}$ (Fig. 7.27). I parametri di cella del rutilo presente nei campioni drogati, come in precedenza, seguono tale andamento: $\text{Si}_{0,1} < \text{Si}_{0,3} < \text{Si}_{0,5}$. A questa temperatura, lo ione Si^{4+} entra nel reticolo cristallino del rutilo nei campioni $\text{Si}_{0,1}$ e $\text{Si}_{0,3}$ ma, di preferenza, lungo l'asse a , essendo questo più corto dell'omologo del campione D (vedi Fig. 7.28).

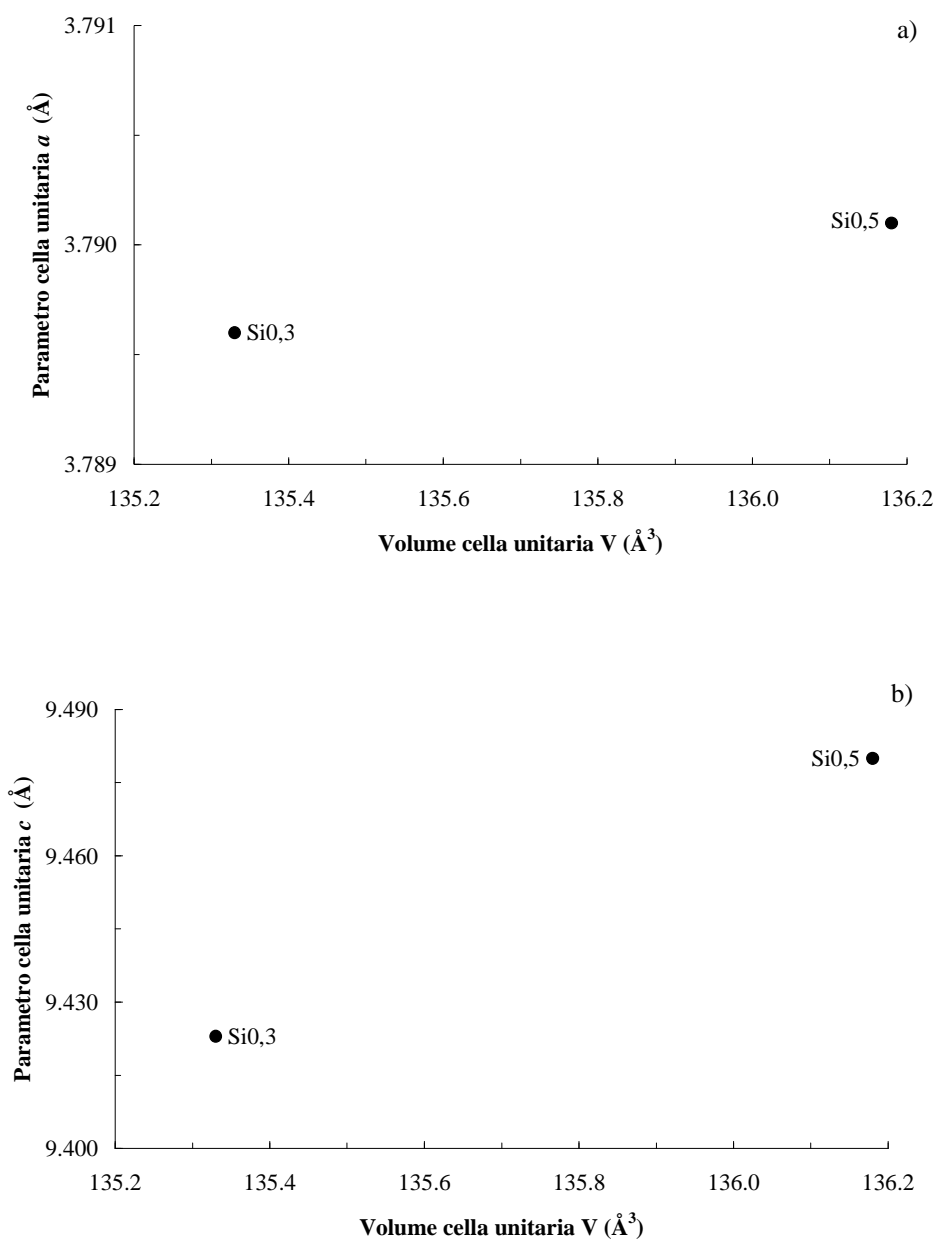


Fig. 7.27 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 1200 °C. **Anatasio**: a) parametro di cella a ; b) parametro di cella c .

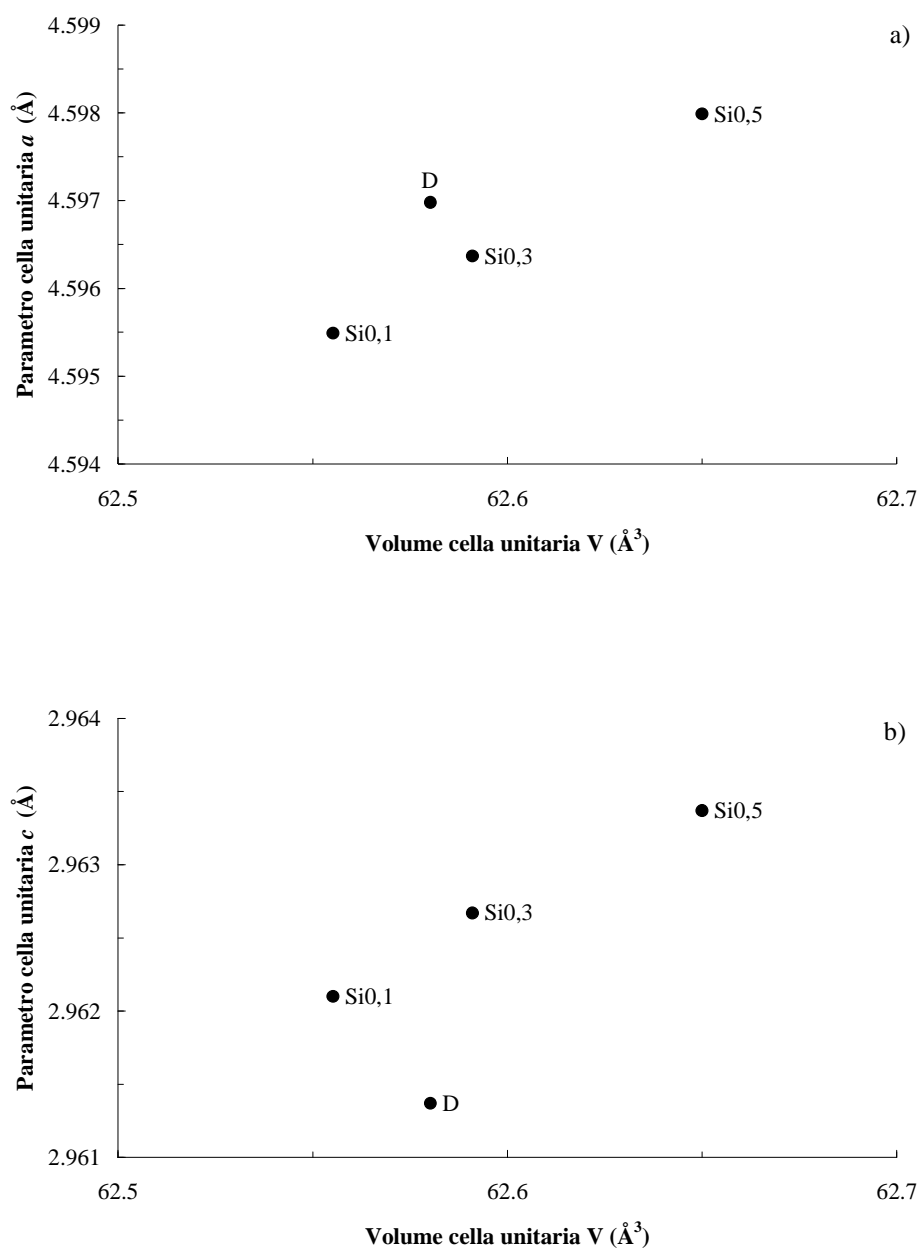


Fig. 7.28 – Parametri di cella Vs. volume della cella unitaria dei campioni trattati termicamente a 1200 °C. **Rutilo**: a) parametro di cella a; b) parametro di cella c.

Il sito ottaedrico dell'anatasio presente nel campione Si0,3 è più distorto e la distanza di legame $\langle \text{Ti-O} \rangle$ è maggiore rispetto al campione Si0,5. Il sito ottaedrico del rutilo, invece, è leggermente più distorto in tutti e tre i campioni drogati rispetto a quello del campione *D*, mentre solo il campione Si0,5 ha distanza di legame $\langle \text{Ti-O} \rangle$ maggiore di quella del campione *D* (l'andamento è: Si0,1 < Si0,3 < Si0,5). Questo indica la posizione interstiziale occupata dallo ione Si^{4+} in tale campione (Fig. 7.29).

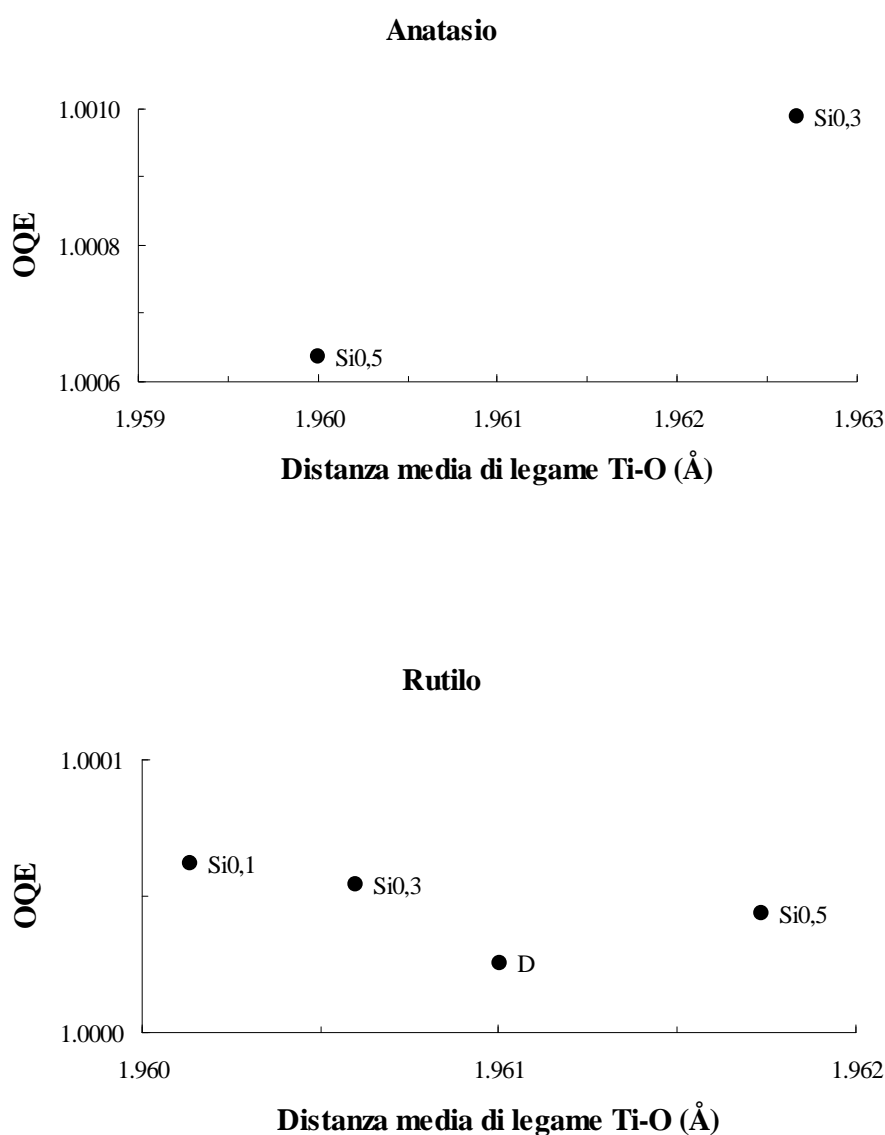


Fig. 7.29 – OQE Vs. $\langle \text{Ti-O} \rangle$ dei campioni trattati termicamente a 1200 °C.

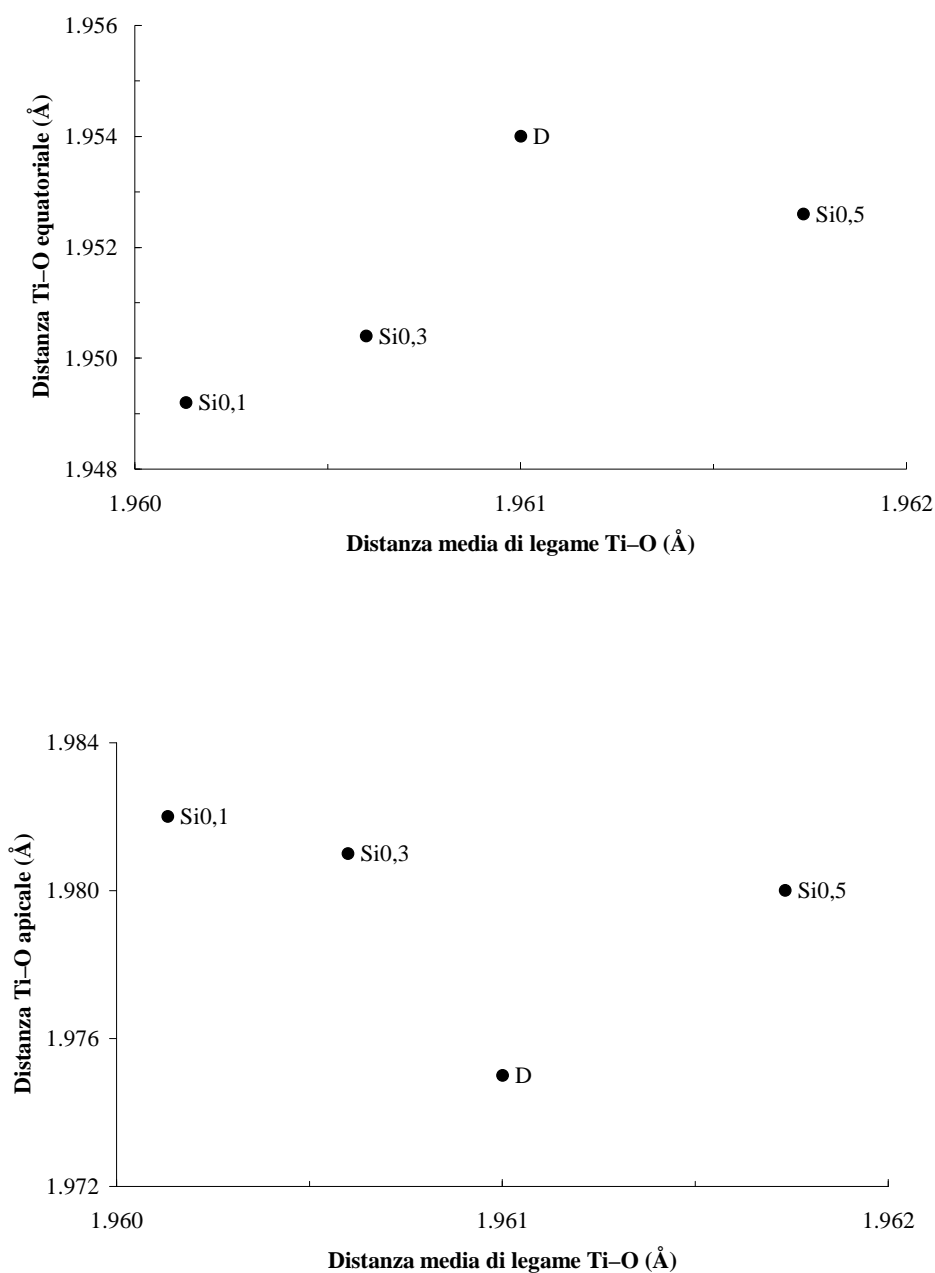


Fig. 7.30 – Sito ottaedrico del rutilo presente nei campioni trattati termicamente a 1200 °C: a) distanza di legame equatoriale Ti–O Vs. distanza media di legame Ti–O; b) distanza di legame apicale Ti–O Vs. distanza media di legame Ti–O.

A 1200 °C, la distanza di legame Ti–O sul piano basale dei campioni drogati è inferiore a quella del campione *D* di riferimento, ma aumenta proporzionalmente all'entità del drogaggio. La distanza di legame Ti–O apicale dei campioni drogati, invece, è sempre maggiore di quella del riferimento *D*, anche se tende a diminuire linearmente con l'entità del drogaggio (Fig. 7.30).

Si ripercorre, a tale temperatura, l'andamento osservato a 900 °C: per l'effetto Jahn-Teller, l'inserimento dello ione Si^{4+} nella struttura cristallina del rutilo, fa sì che un elettrone occupi l'orbitale degenere d_z^2 , così che i legami fra il metallo e i due leganti lungo la direzione z si allungano.

In definitiva, le polveri trattate termicamente con il *ciclo b* hanno un maggior ordine strutturale rispetto a quelle trattate col ciclo di cottura *a*. Ossia, i parametri di cella di anatasio e rutilo delle polveri trattate termicamente col *ciclo b*, hanno sempre questo andamento: $\text{Si}_{0,1} < \text{Si}_{0,3} < \text{Si}_{0,5}$. Inoltre, un trattamento termico "rapido", come il *ciclo b*, favorisce la formazione di una soluzione solida rutilo- SiO_2 già alla temperatura di 900 °C.

7.3.3 Variazioni della dimensione media dei cristalliti

La dimensione media dei cristalliti dei campioni drogati e la loro superficie specifica sono riportate nella Tabella 7.8. A parità di temperatura, la dimensione media dei cristalliti di anatasio e rutilo diminuisce linearmente con l'entità del drogaggio, da $x = 0$ a 0,5 apuf. Andamento inverso ha la superficie specifica dei campioni: a parità di temperatura, aumenta linearmente con l'entità del drogaggio.

A 900 °C, la dimensione media dei cristalliti della polvere D (100% rutilo) è di 103 nm. L'aggiunta di SiO_2 ritarda la crescita dei cristalliti, infatti, con l'aggiunta di 0,5 atomi di silice per unità di formula, la dimensione media dei cristalliti di rutilo è di 41 nm.

A 1000 °C, se la dimensione media dei cristalliti di rutilo del campione D è di 113 nm, quella del rutilo presente nel campione $\text{Si}_{0,1}$ è di 72 nm. Dimensione media che diminuisce ulteriormente aumentando gli atomi di silicio aggiunti: per $x = 0,3$ apuf, la dimensione media è di 59 nm; per $x = 0,5$ apuf, di 49 nm.

Campione	anatasio (nm)	rutilo (nm)	S_{BET} (m^2g^{-1})
D_{RT}	23	35	50,0
D_{900}	—	103	3,6
$\text{Si}_{0,1} 900$	35	65	32,7
$\text{Si}_{0,3} 900$	27	51	83,0
$\text{Si}_{0,5} 900$	26	41	125,9
D_{1000}	—	113	1,8
$\text{Si}_{0,1} 1000$	38	72	25,9
$\text{Si}_{0,3} 1000$	29	59	70,9
$\text{Si}_{0,5} 1000$	28	49	103,7
D_{1200}	—	126	1,2
$\text{Si}_{0,1} 1200$	—	99	0,6
$\text{Si}_{0,3} 1200$	*	74	0,8
$\text{Si}_{0,5} 1200$	*	66	0,5

Tabella 7.8 – Dimensione media dei cristalliti di anatasio e rutilo e superficie specifica dei campioni preparati.

* La quantità di anatasio nella miscela è risultata essere troppo bassa per una misura affidabile.

Alla massima temperatura, 1200 °C, si hanno anche le massime dimensioni dei cristalliti di rutilo: 126 nm per il campione non drogato, *D*, (Fig. 7.31), 99 nm per il campione Si_{0,1}, 74 e 66 nm per i campioni cui sono stati aggiunti, rispettivamente, 0,3 e 0,5 atomi di silicio per unità di formula. A tale temperatura, si hanno anche i minimi valori di superficie specifica dei campioni, causa la sinterizzazione che ha fuso e compattato fra loro le particelle e fatto diminuire notevolmente la loro porosità.

L'andamento è il medesimo di quello osservato col *ciclo a*, pertanto vale la discussione fatta in precedenza. La differenza fra i due cicli termici è la seguente: il trattamento termico con un ciclo rapido quale il *ciclo b* è, favorisce la nucleazione e crescita dei cristalliti, spostandola verso temperature più basse, inferiori o uguali a 900 °C. Prova ne sono la maggiore dimensione media dei cristalliti a parità di campione e temperatura, maggiormente evidente a 900 °C, e le maggiori quantità di rutilo e fase amorfa rispetto ai campioni trattati termicamente con il ciclo lento (cfr. Tabelle 7.3 e 7.6).

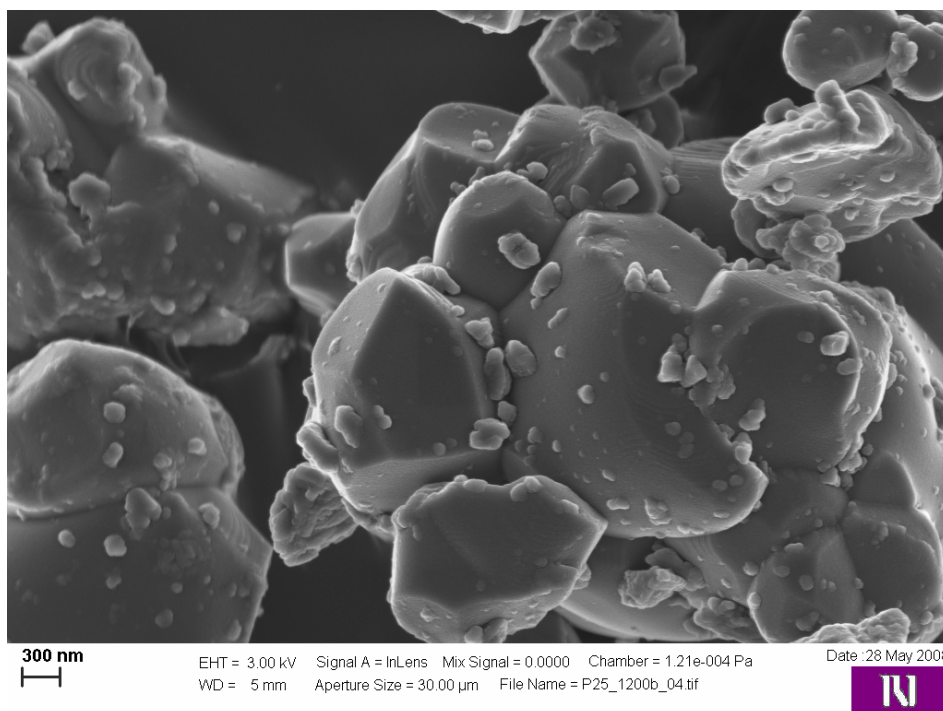


Fig. 7.31 – Micrografia FE-SEM del campione *D* trattato termicamente a 1200 °C.

7.3.4 Fotoattività delle polveri

L'attività fotocatalitica delle polveri trattate termicamente col *ciclo b* è stata testata solamente in fase gassosa. I risultati sono riassunti in Fig. 7.32.

Per quanto riguarda i campioni trattati termicamente a 900 e 1000 °C, la loro fotoattività rispecchia il maggior ordine strutturale evidenziato nello studio cristallografico dei campioni, ossia, anche l'attività fotocatalitica di tali campioni segue l'andamento: $\text{Si0,1} > \text{Si0,3} > \text{Si0,5} > D$. I campioni trattati termicamente a 900 °C sono decisamente più attivi dei loro omologhi trattati a 1000 °C.

A 1200 °C nessun campione si comporta da fotocatalizzatore, causa la sinterizzazione, che ha portato a compattazione e ad un notevole ingrossamento delle particelle di titania e, come conseguenza, ad una drastica diminuzione dell'area superficiale (Tabella 7.6). Per quanto riguarda la discussione riguardo all'attività fotocatalitica di tali campioni, valgono le considerazioni fatte in precedenza (cfr. § 7.2.4).

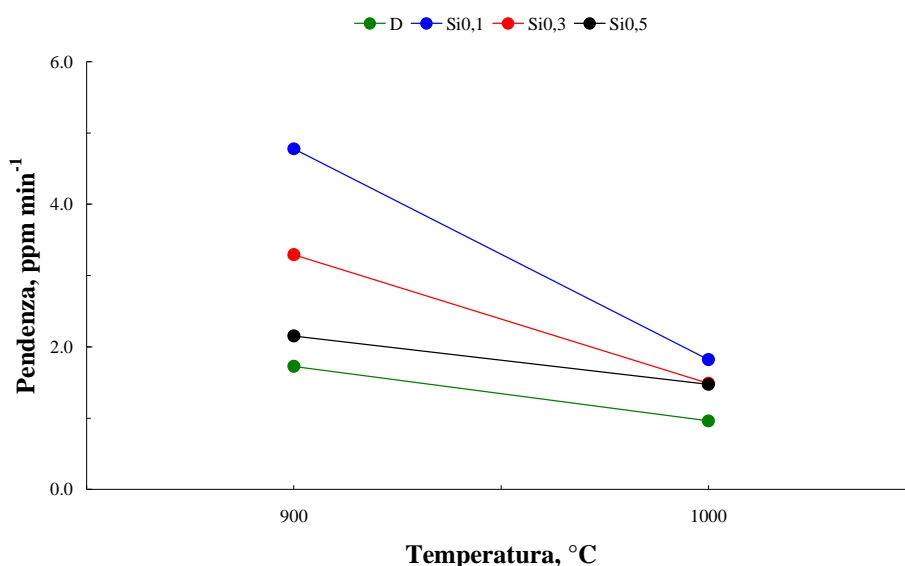


Fig. 7.32 – Attività fotocatalitica in fase gas dei campioni trattati termicamente con il ciclo termico *b*.

7.4 Attività fotocatalitica dei campioni ceramici con strato superficiale contenente $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$

La soluzione solida titania-silica è stata applicata superficialmente su campioni ottenuti con l'impasto argilloso per laterizi W, seguendo le due differenti procedure, descritte nel Capitolo 6. La fotoattività dei campioni preparati è stata testata in fase liquida.

7.4.1 Miscela titania-silica in sospensione con acqua e argilla aggiunta in superficie

I campioni sono stati preparati applicando sulla superficie dei dischetti W in verde, tramite la tecnica dello spraying, una miscela di argilla W (32,5%), acqua bidistillata (60%) e le miscele di titania-silica (7,5%), precedentemente trattate a 900 °C con il *ciclo a*. I campioni così preparati sono stati in seguito trattati termicamente seguendo il *ciclo a*, raggiungendo le temperature massime di 900 e 1000 °C.

L'andamento dell'efficienza di fotodegradazione ($\eta\%$), rispetto al tempo di irraggiamento dei campioni cui è stato spruzzata uno strato superficiale costituito dalla barbottina formata da impasto di argilla W, miscele titania-silica (precedentemente trattate termicamente a 900 °C con il ciclo di cottura lento ed aggiunte al 7,5%) e acqua, è riportato nelle Fig. 7.33.

A 900 °C, il campione cui è stata spruzzata la barbottina contenente la polvere $\text{SiO}_{1,1}$, possiede fotoattività intermedia fra la serie di campioni ($\eta = 69\%$); il campione S- $\text{SiO}_{0,3}$ è il peggior fotocatalizzatore della serie ($\eta = 55\%$), mentre il campione S- $\text{SiO}_{0,5}$ è il miglior fotocatalizzatore ($\eta = 78\%$).

A 1000 °C, i valori di η dei campioni si abbassano notevolmente. I campioni S- $\text{SiO}_{0,1}$ e S- $\text{SiO}_{0,3}$ non hanno fotoattività (valori di η uguali a 16 e 17%, rispettivamente). L'unico campione che mostra un minimo di attività fotocatalitica è il campione S- $\text{SiO}_{0,5}$ ($\eta = 27\%$).

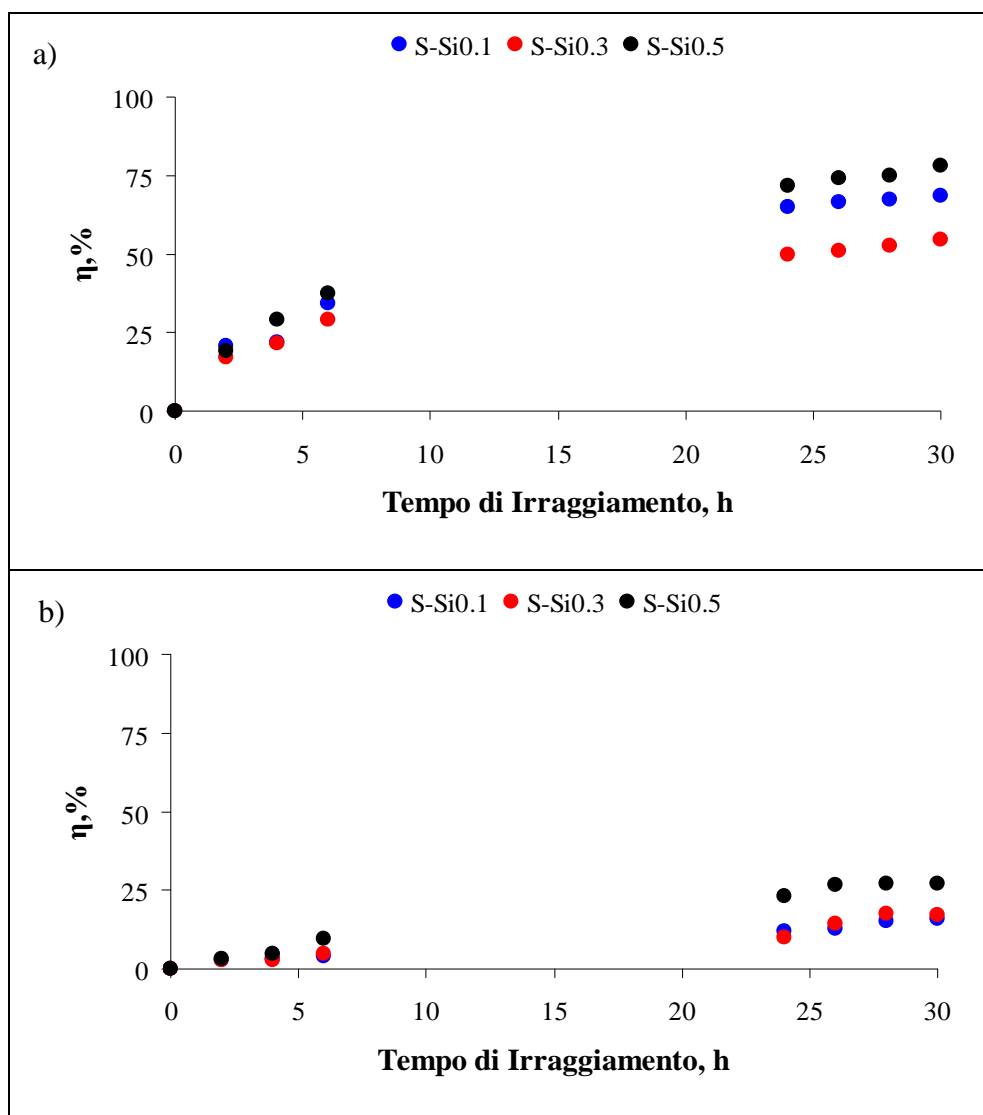


Fig. 7.33 – Efficienza di fotodegradazione η , in funzione del tempo di irraggiamento, dei campioni ceramici cui è stata spruzzata in superficie la barbotina addizionata del 7,5% delle miscele titania-silica: a) 900 °C; b) 1000 °C.

7.4.2 Miscela titania-silica in sospensione acquosa aggiunta in superficie

I campioni sono stati preparati applicando sulla superficie dei dischetti W in verde, tramite la tecnica dello spraying, una sospensione composta dalle miscele di titania-silica (3%), precedentemente trattate a 900 °C con il *ciclo a* e acqua bidistillata. I campioni così preparati sono stati trattati termicamente seguendo il *ciclo a*, raggiungendo le temperature massime di 900 e 1000 °C.

Nella Fig. 7.34 è riportato l'andamento del valore di $\eta\%$, rispetto al tempo di irraggiamento dei campioni cui è stata spruzzata una strato superficiale costituito da una sospensione acquosa delle miscele $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ (precedentemente trattate termicamente a 900 °C con il ciclo di cottura lento ed aggiunte al 3%).

A 900 °C, il campione cui è stata spruzzata in superficie la sospensione di acqua bidistillata e polvere SiO_2 , ha valore di η pari a 65%; il campione H- SiO_2 è il miglior fotocatalizzatore della serie, avendo $\eta = 82\%$. Il campione H- SiO_2 ha fotoattività prossima al campione H- SiO_2 ($\eta = 66\%$).

Alla temperatura di 1000 °C, praticamente nessuno dei tre campioni si comporta da fotocatalizzatore: i valori di η sono compresi fra 11% (campione H- SiO_2) e 18% (campione H- SiO_2).

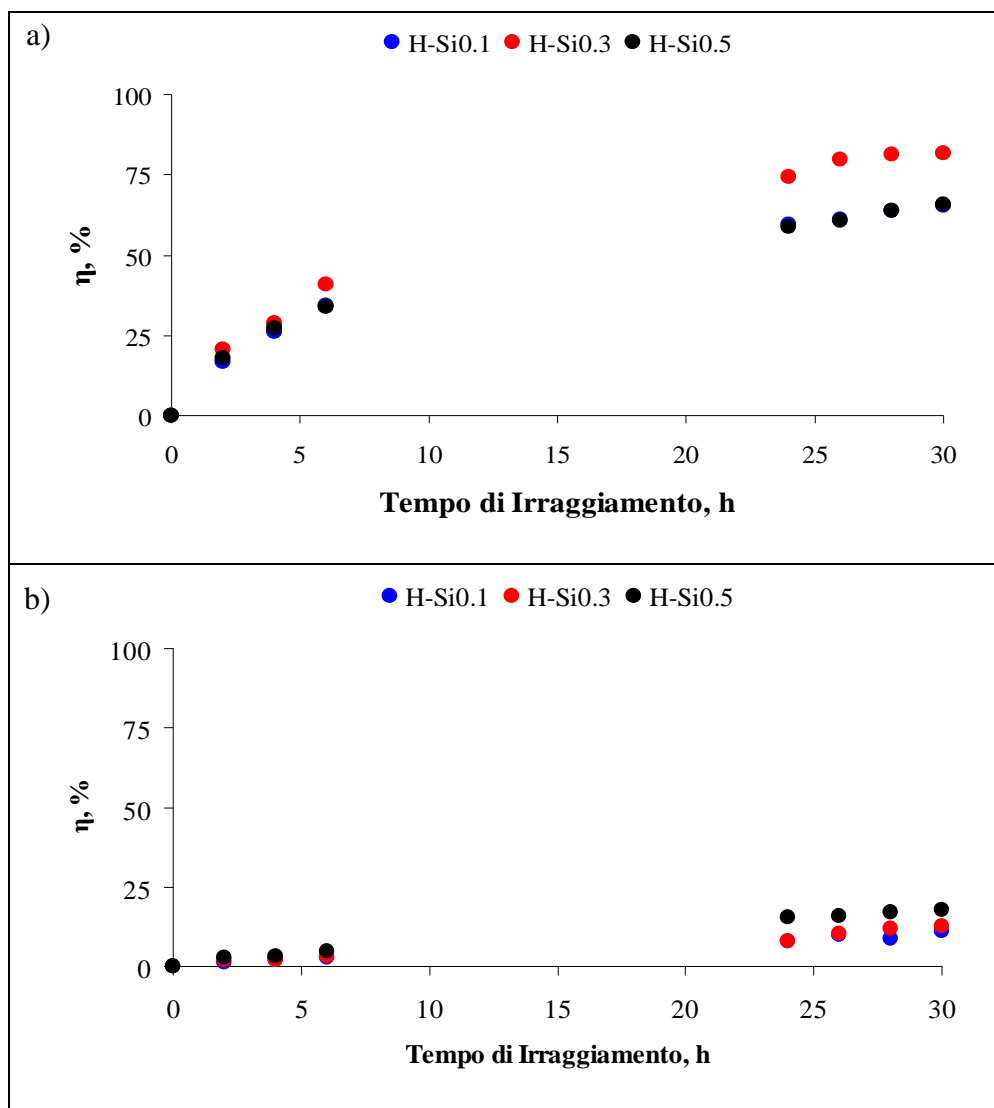


Fig. 7.34 – Efficienza di fotodegradazione η , in funzione del tempo di irraggiamento, dei campioni ceramici cui è stata spruzzata in superficie la sospensione acquosa contenente il 3% delle miscele titania-silica: a) 900 °C; b) 1000 °C.

7.4.3 Composizione mineralogica ed analisi microstrutturale della superficie dei campioni

La superficie dei campioni ceramici (la fotocatalisi è un fenomeno superficiale) è stata investigata tramite diffrazione dei raggi X e microscopia elettronica a scansione.

i. Miscela TiO_2 – SiO_2 in sospensione con acqua e argilla spruzzata in superficie

In Fig. 7.35, è lo spettro di diffrazione della superficie dei campioni cui è stata spruzzata la barbotina contenente la miscela di ossidi TiO_2 – SiO_2 , sinterizzati a 900 °C e dopo essere stati testati per trenta ore nel reattore per le prove di fotocatalisi in fase liquida.

Il TiO_2 è presente come rutilo in tutti e tre i campioni; l'anatasio, è presente solo nel campione S-Si0,5, ossia in quello in cui è stata spruzzata la barbotina con polvere Si0,5 trattata termicamente a 900 °C, la quale contiene, in termini assoluti, la maggior quantità di anatasio fra il set di polveri drogate trattate termicamente a tale temperatura (71,4%, cfr. Tabella 7.2). Da notare la forte presenza di calcite sulla superficie di tutti e tre i campioni, come evidenziato da microscopia elettronica a scansione: sono visibili cristalli di calcite di neoformazione, con habitus euedrale (Fig. 7.36).

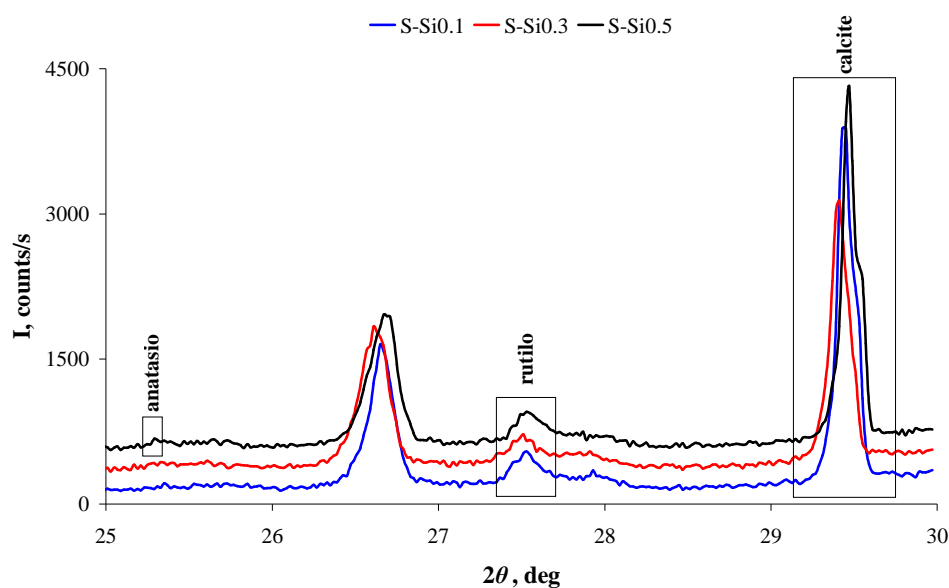


Fig. 7.35 – Spettri di diffrazione della superficie dei campioni S-Six ($x = \text{Si apuf}$) sinterizzati a 900 °C, la cui fotoattività è stata testata per 30 ore.

L'ossido di calcio, residuo della decomposizione dei carbonati presenti nelle materie prime e non reagito a formare la fase amorfa e gehlenite e/o clinopiroseni, nell'ambiente acquoso dei test reagisce formando idrossido di calcio. L'idrossido di calcio, solubile in acqua, migra verso la superficie del campione ceramico e reagisce con CO_2 per formare calcite. La presenza di calcite sulla superficie dei campioni, coprendo il biossido di titanio, spiega la non ripetibilità delle prove di fotocatalisi (Fig. 7.37).

Nella Fig. 7.38, sono riportati gli spettri di diffrazione dei medesimi campioni, ma sinterizzati a 1000 °C dopo aver eseguito gli esperimenti di fotoattività in fase liquida. Come si vede, nei campioni S-Si0,3 3 S-Si0,5, ossia quelli cui è stata spruzzata, insieme con argilla e acqua, la polvere che, a 900 °C, ha, rispettivamente il 66,3 e 71,4% di anatasio, in termini assoluti escludendo la fase amorfa (cfr. Tabella 7.2); il rutilo è presente in tutti e tre i campioni e non c'è evidenza alcuna di calcite: l'ossido di calcio disponibile ha reagito a formare sia fase amorfa, sia clinopiroseni e plagioclasti.

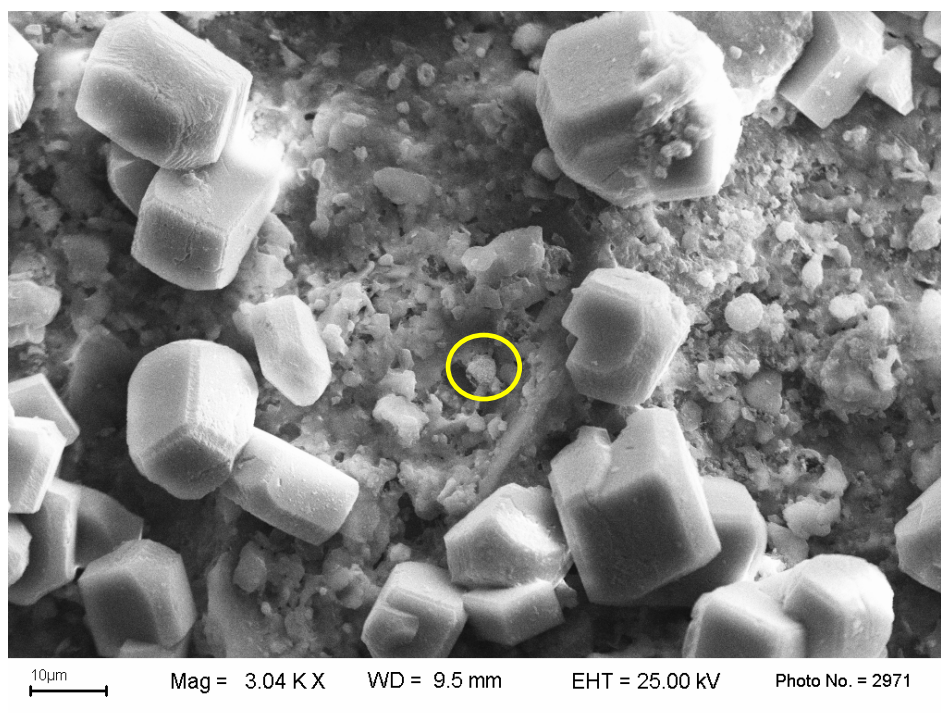


Fig. 7.36 – Micrografia SEM della superficie del campione S-Si0,5 sinterizzato a 900 °C. Il cerchio giallo evidenzia una particella di titania. Sono ben visibili, inoltre, cristalli euedrali di calcite.

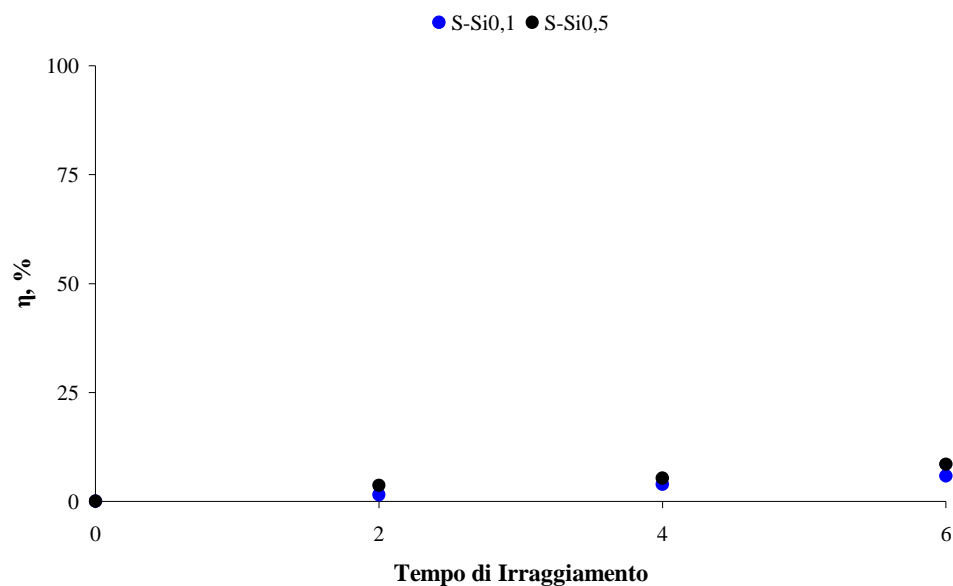


Fig. 7.37 – Efficienza di fotodegradazione η , in funzione del tempo di irraggiamento, dei campioni ceramici cui è stata spruzzata in superficie la barbotina addizionata del 7,5% delle miscele titania-silica e sinterizzati a 900 °C: **seconda prova**.

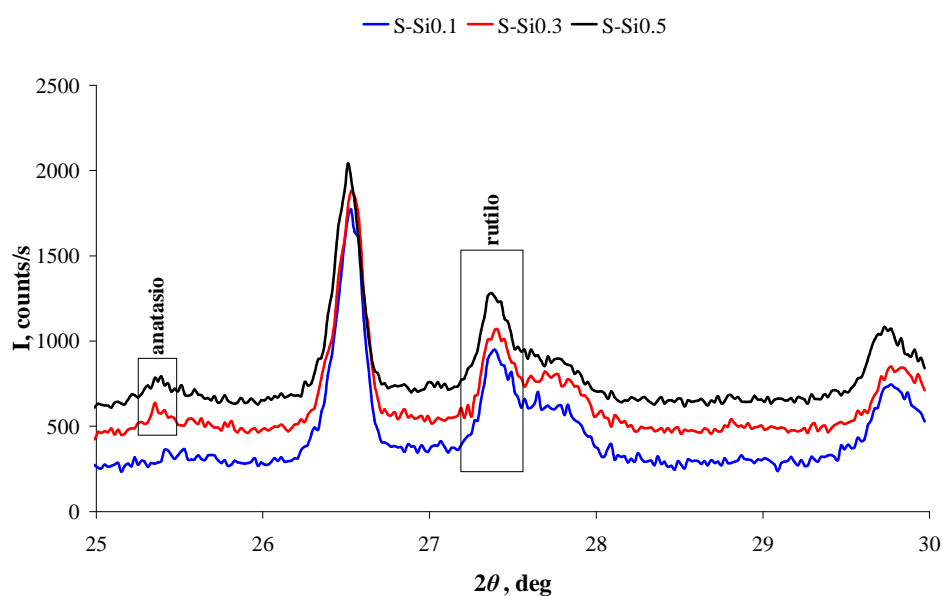


Fig. 7.38 – Spettri di diffrazione della superficie dei campioni S-Si x ($x = \text{Si apuf}$) sinterizzati a 1000 °C, la cui fotoattività è stata testata per 30 ore nell'apposito reattore.

ii. Miscela $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ spruzzata in superficie come sospensione acquosa

Nella Fig. 7.39, è riportato lo spettro di diffrazione del campione H-Si0,3 sinterizzato a 900 °C, prima e dopo la prova di fotocatalisi. È manifesto come, prima della prova di fotocatalisi, il TiO_2 , in superficie, sia presente e come anatasio e come rutilo; dopo la prova di fotocatalisi, invece, la formazione di calcite, copre l'anatasio presente sulla superficie del campione.

A 1000 °C, Fig. 7.40, l'anatasio è presente nei campioni H-Si0,3 e H-Si0,5, ossia quelli ove è stata spruzzata superficialmente la sospensione acquosa contenente le polveri Si0,3 e Si0,5 trattate termicamente a 900 °C, quelle cioè che hanno, in termini assoluti, il 66,3 ed il 71,4% di anatasio; il rutilo è in tutti e tre i campioni e non è presente calcite. Da microscopia elettronica, è visibile il notevole ingrossamento, a tale temperatura, delle particelle di titania (Fig. 7.41).

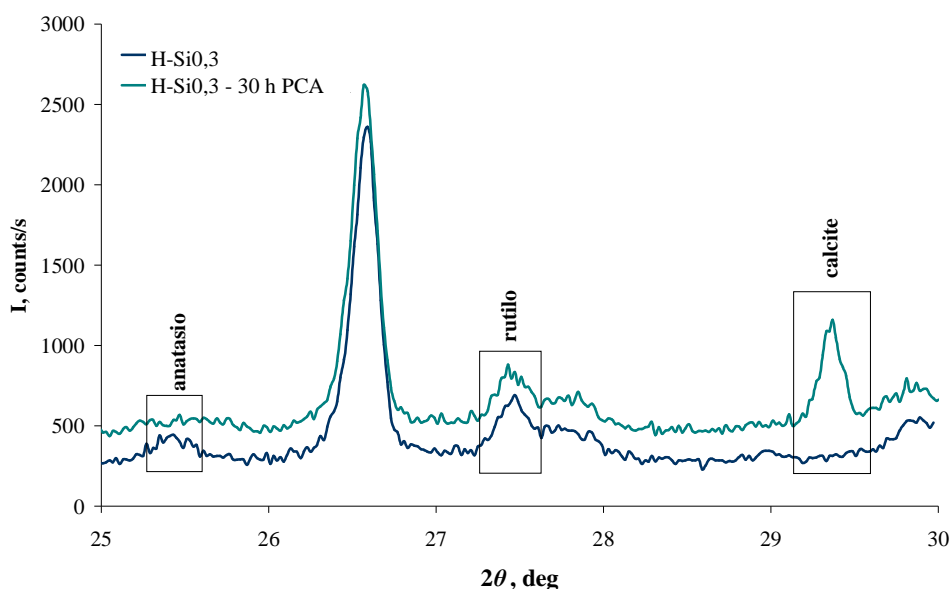


Fig. 7.39 – Spettri di diffrazione della superficie del campione H-Si0,3 sinterizzato a 900 °C, prima (spettro in basso) e dopo (spettro in alto) la prova di fotoattività.

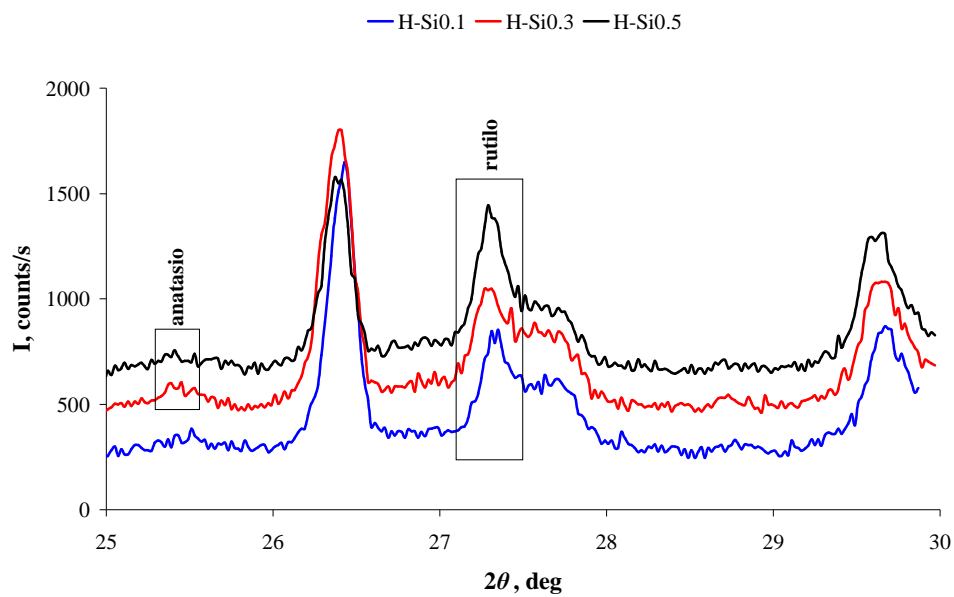


Fig. 7.40 – Spettri di diffrazione della superficie dei campioni $H-Si_x$ ($x = Si$ apuf) sinterizzati a $1000\text{ }^{\circ}C$, la cui fotoattività è stata testata per 30 ore nell'apposito reattore.

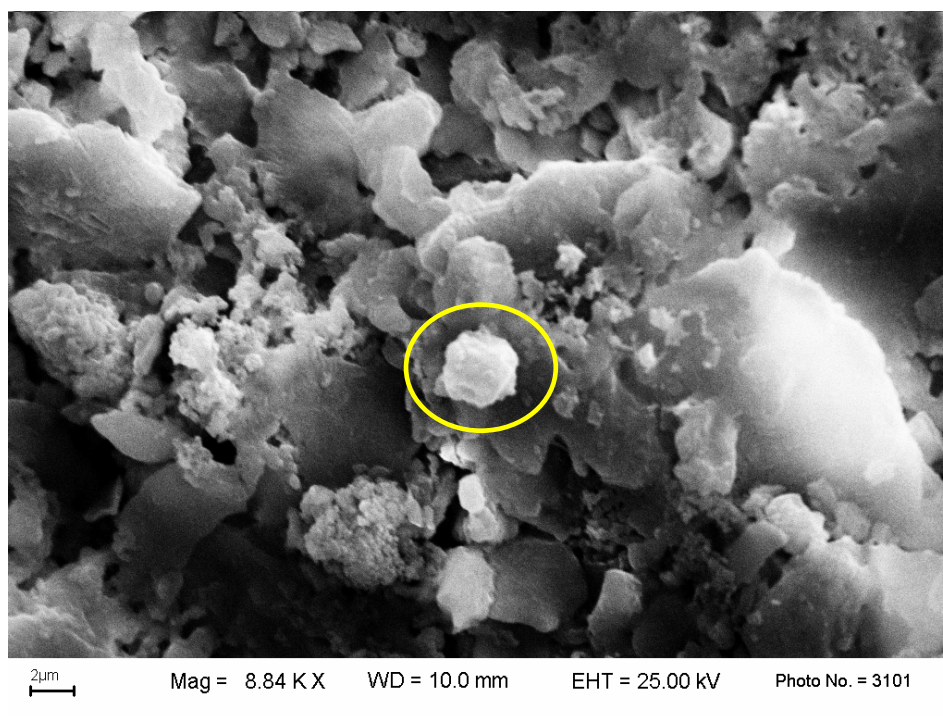


Fig. 7.41 – Micrografia SEM della superficie del campione $H-Si_{0,1}$ sinterizzato a $900\text{ }^{\circ}C$. Il cerchio giallo evidenzia una particella di titanio.

7.4.4 Attività fotocatalitica dei campioni ceramici con strato superficiale contenente $Ti_{1-x}Si_xO_2$: conclusioni

Dagli spettri di diffrazione e dall'analisi microstrutturale, si possono trarre le seguenti conclusioni:

1. miscela TiO_2 - SiO_2 applicata come barbotina: alla temperatura di 900 °C, l'applicazione delle miscele di titania-silica pre-trattate termicamente a 900 °C, fa sì che la fase anatasio resista solo nel campione cui è stata applicata la polvere $Si_{0,5}$, ossia quella in cui, a 900 °C, la presenza di fase amorfa è maggiore (36,7% anatasio, 14,7% rutilo e 48,7% di fase amorfa, cfr. Tabella 7.1), ma anche la maggior presenza, in termini assoluti, di anatasio, 71,4% (cfr. Tabella 7.2). Negli altri campioni (S- $Si_{0,1}$ e S- $Si_{0,3}$), il biossido di titanio è presente solo come rutilo.

La bassa fotoattività di tali campioni è attribuibile, non solo alla maggior presenza di rutilo, rispetto all'anatasio, sulla superficie dei campioni, ma anche e soprattutto, all'elevato ingrossamento delle particelle di titania, essendo state queste trattate termicamente a 900 °C, applicate come barbotina sulla superficie dei campioni ceramici, successivamente sinterizzati a 900 °C. Infine, la formazione di calcite, coprendo le particelle di titania, limita ulteriormente la fotoattività di tali campioni, inficiandone la ripetibilità.

Dal momento che sulla superficie dei campioni cui è stata spruzzata la barbotina contenente impasto argilloso W e polveri di titania (cfr. Capitolo 5), a differenza dei campioni cui sono applicate in superficie le miscele TiO_2 - SiO_2 e impasto argilloso W, non è presente calcite e, qualora presente, in quantità trascurabili (Fig. 7.42), si è formulata tale ipotesi riguardo alla formazione della calcite: essendo il biossido di titanio applicato su tali campioni circondato da SiO_2 , quest'ultima si comporterebbe da barriera nei confronti della reazione che avverrebbe fra CaO e TiO_2 a formare $CaTiO_3$. In tali campioni, infatti, a differenza di quelli cui è stato applicato lo strato superficiale contenente le polveri di titania non drogate, è presente calcite, ma non perovskite (Fig. 7.43) e clinopirosseni. In tal caso, quindi, il CaO libero reagirebbe preferenzialmente con il CO_2 a formare $CaCO_3$.

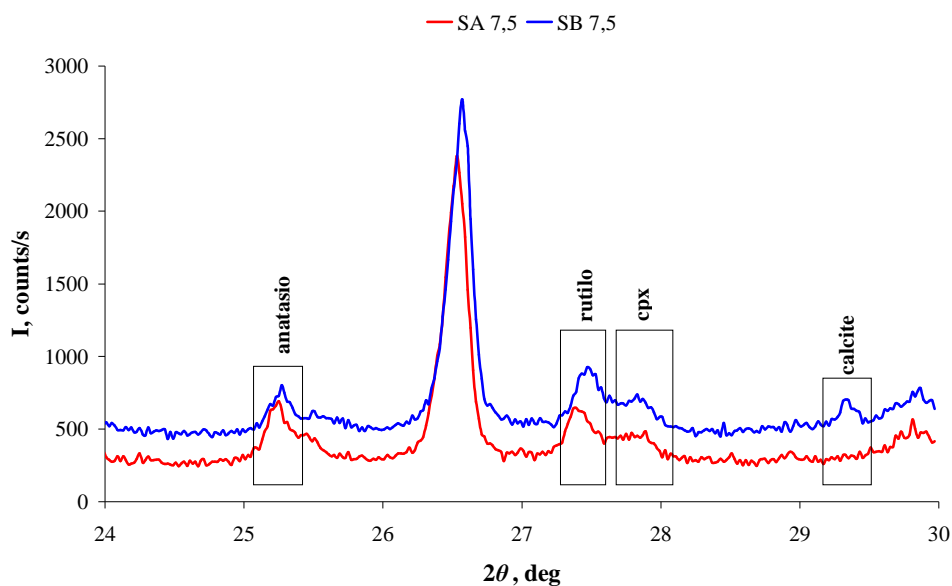


Fig. 7.42 – Spettri di diffrazione della superficie dei campioni SA e SB cui è stata spruzzata in superficie la barbotina di impasto argilloso W e 7,5% di TiO_2 , sinterizzati a 900°C , la cui fotoattività è stata testata per 30 ore nell'apposito reattore. La calcite è presente, in minime quantità, solo nel campione SB. I clinopiroseni (**cpx**) sono in ambedue i campioni.

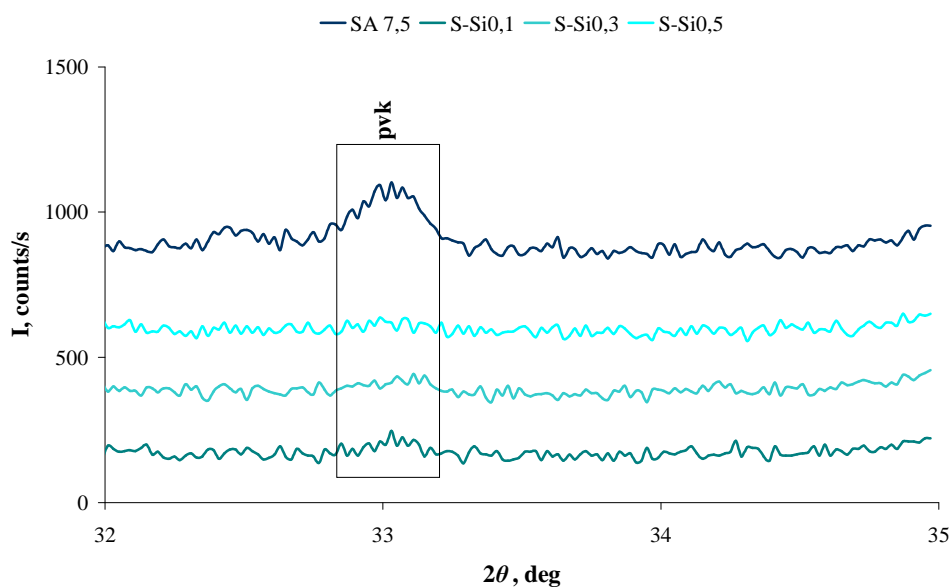


Fig. 7.43 – Spettri di diffrazione della superficie dei campioni SA 7,5, S-Si0,1, S-Si0,3 e S-Si0,5 sinterizzati a 900°C : evidenza di perovskite (**pvk**) solo nel primo campione.

A 1000 °C, il biossido di titanio, sulla superficie dei campioni è presente come anatasio nei campioni S-Si_{0,3} e S-Si_{0,5}, mentre il rutilo è presente in tutti e tre i campioni; inoltre, a tale temperatura, non vi è presenza di calcite. L'assenza di fotoattività, è essenzialmente dovuta, quindi, all'eccessivo ingrossamento delle particelle di titania.

2. Miscela TiO₂-SiO₂ applicata come sospensione acquosa: alla temperatura di 900 °C, è presente anatasio anche nel campione H-Si_{0,3}. Il metodo di addizione, causa assenza dell'impasto argilloso, favorisce la presenza di anatasio aggiungendo miscele con quantità di silice superiori a 0,1 apuf. La bassa fotoattività di tali campioni, è attribuibile all'eccessivo ingrossamento delle particelle di titania; la presenza di calcite che coprendo le particelle di anatasio e rutilo, inficia la ripetibilità della prova.

A 1000 °C, l'anatasio è presente nei campioni H-Si_{0,3} e H-Si_{0,5}, il rutilo in tutti e tre i campioni. Non vi è presenza di calcite. Anche qui, l'assenza di fotoattività è imputabile all'eccessivo ingrossamento delle particelle di titania.

Riferimenti bibliografici

- [1] V.S. Urusov: The phenomenological theory of solid solutions, in EMU Notes in Mineralogy, vol. 3, 2001, p. 121. C.H. Geiger (Ed.), Eötvös University Press, Budapest, HU.
- [2] M. Yoshinaka, K. Irota e O. Yamaguchi: Formation and sintering of TiO₂ (anatase) solid solution in the system TiO₂–SiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1997, 2749-2753.
- [3] G. Xu, Z. Zheng, Y. Wu e N. Feng: Effect of silica on the microstructure and photocatalytic properties of titania. *Ceram. Int.*, 35, 2009, 1-5.
- [4] R.D. Shannon: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32, 1976, 751-767.
- [5] R.N. Viswanath e S. Ramasamy: Study of TiO₂ nanocrystallites in TiO₂-SiO₂ composites. *Colloid Surface A*, 133, 1998, 49-56.
- [6] D.J. Reidy, J.D. Holmes e M.A. Morris: The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 2006, 1527-1534.
- [7] R.D. Shannon e J.A. Pask: Kinetics of the anatase-rutile transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 1965, 391-398.
- [8] K.Y. Jung e S.B. Park: Photoactivity of SiO₂/TiO₂ and ZrO₂/TiO₂ mixed oxides prepared by sol–gel method. *Mater. Lett.*, 58, 2004, 2897-2900.
- [9] Z. Ding, G.Q. Lu e P.F. Greenfield: Role of the crystallite phase of TiO₂ in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. *J. Phys. Chem. B*, 104, 2000, 4815-4820.
- [10] C. Anderson e A.J. Bard: Improved photocatalytic activity and characterization of mixed TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al₂O₃ materials. *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, 2611-2616.
- [11] P. Cheng, M. Zheng, Y. Jin, Q. Huang e M. Gu: Preparation and characterization of silica-doped titania photocatalyst through sol-gel method. *Mater. Lett.*, 57, 2003, 2989-2994.

- [12] X. Yan, J. He, D.G. Evans. X. Duan e Y. Zhu: Preparation, characterization and photocatalytic activity of Si-doped and rare earth-doped TiO_2 from mesoporous precursors. *Appl. Catal. B-Environ.*, 55, 2005, 243-252.
- [13] L.W. Finger, M. Kroeker e B.H. Toby: DRAWxtl, an open-source computer program to produce crystal structure drawings. *J. Appl. Crystallogr.*, 40, 2007, 188-192.
- [14] A.C. Larson e R.B. Von Dreele: General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR, pp.86-748, 2000.
- [15] B.H. Toby: EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.*, 34, 2001, 210-213.
- [16] H.A. Jahn e E. Teller: Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I—Orbital degeneracy. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 161, 1937, 220-235.
- [17] J.K. Burdett: Structural-electronic relationship in rutile. *Acta Cryst.*, B51, 1995, 547-558.

CAPITOLO 8

CONCLUSIONI

8.1 Conclusioni

Tale lavoro di tesi è stato finalizzato alla possibilità o meno di applicare il biossido di titanio e, di riflesso la sua proprietà fotocatalitica, a materiali ceramici utilizzati come componenti per edilizia.

Partendo da una miscela di argille utilizzate nell'industria per laterizi e scelta perché necessita di basse temperature di sinterizzazione, limitando, quindi, l'indesiderata trasformazione di fase anatasio–rutilo ($A \rightarrow R$), si è tentato di impartire la funzionalità fotocatalitica ai materiali ceramici. Le strategie seguite sono le seguenti:

– *funzionalizzazione con TiO_2*

Ai materiali ceramici sono state applicate delle polveri commerciali di biossido di titanio, diverse fra loro per forma e dimensione delle particelle, superficie specifica e rapporto anatasio/rutilo, ed una nanosospensione di TiO_2 . Le polveri di titania sono state aggiunte seguendo due distinte procedure:

1. a tutta massa all'impasto argilloso W , in due misure diverse: 2,5 e 7,5%. L'argilla e la titania aggiunta sono state miscelate ad umido per 1 h in un agitatore meccanico ad elica.
2. È stato applicato, uno strato superficiale arricchito in polveri di titania: sono state preparate due barbottine contenenti il 2,5 ed il 7,5% di titania, impasto argilloso ed acqua distillata con un turbodissolutore allo scopo di distruggere gli aggregati di titania. Successivamente, ogni barbottina è stata spruzzata sulla superficie dei campioni ceramici, precedentemente formati. La nanosospensione è stata spruzzata come ricevuta (7% TiO_2) e diluita in modo da ottenere il 2,5% in peso di TiO_2 .

I campioni ceramici così preparati sono stati sinterizzati in un forno muffolato da laboratorio. Le temperature massime raggiunte sono state: 900, 950 e 1000 °C. Ne è stata, infine, testata la fotoattività in fase liquida in un reattore appositamente costruito.

– *Funzionalizzazione con TiO_2-SiO_2*

Il biossido di titanio è stato drogato con silice, secondo la seguente stechiometria: $Ti_{1-x}Si_xO_2$, con $x = 0, 0,1, 0,3$ e $0,5$ atomi per unità di formula (apuf). Il fine del drogaggio è migliorare la fotoattività del biossido di titanio trattato termicamente ad alta temperatura ritardando e la transizione di fase A

→ R e la conseguente crescita dei cristalliti di anatasio e rutilo. Le polveri drogate sono state in un primo momento, trattate termicamente secondo due diversi cicli termici, uno rapido, tipico di laterizi ed uno veloce, proprio di piastrelle, ognuno dei quali con temperature massime proprie. Quindi, le polveri ottenute sono state prima oggetto di una indagine cristallografica, attraverso raffinamento strutturale dei dati di diffrazione tramite metodo Rietveld. Successivamente, la loro fotoattività è stata testata sia in ambiente gassoso, sia in ambiente liquido, in opportuni reattori.

Infine, le polveri di $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, trattate termicamente con ciclo rapido a 900 °C, sono state applicate in modi diversi ai dischetti in verde, costituiti del solo impasto argilloso, spruzzandovi in superficie nell'ordine:

1. una barbotina contenente acqua distillata, 7,5% di soluzione solida titania-silica e argilla con un turbodissolutore al fine di distruggere gli aggregati di titania.
2. Una sospensione acquosa delle diverse soluzioni solide $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ con il turbodissolutore.

I campioni così preparati sono stati sinterizzati in un forno muffolato da laboratorio raggiungendo le temperature massime di 900 e 1000 °C. Infine, la loro fotoattività è stata testata in fase liquida.

Le diverse tipologie di titania aggiunte, le diverse quantità aggiunte nonché le diverse temperature di sinterizzazione raggiunte, hanno portato a diversi risultati, spiegabili prendendo in considerazione e le fasi mineralogiche presenti e le loro trasformazioni nei campioni sinterizzati alle diverse temperature, di seguito riassunti.

Per quanto riguarda la funzionalizzazione con TiO_2 , si può affermare che, anzitutto, la quantità di TiO_2 aggiunta condiziona la fotoattività dei campioni ceramici: a prescindere dal metodo di addizione, i campioni cui è stato aggiunto il 7,5% di biossido di titanio sono i più fotoattivi.

Anche la temperatura di sinterizzazione gioca un ruolo importante: con il passaggio da 900 a 1000 °C, aumenta la quantità di rutilo, perovskite e pseudobrookite, queste ultime a causa della reazione del TiO_2 con il CaO ed il Fe_2O_3 presenti nelle materie prime. Di conseguenza, diminuisce e il rapporto anatasio/rutilo, e il TiO_2 libero sulla superficie del fotocatalizzatore.

Il metodo di addizione della titania: i campioni ceramici con strato superficiale fotocatalitico posseggono una più marcata fotoattività rispetto ai campioni cui è stata aggiunta titania a tutta massa. Ciò è essenzialmente dovuto alla più efficace distruzione degli agglomerati di titania, ottenuta col turbodissolutore ed allo stesso tempo, alla tecnica di addizione. Spruzzando sulla superficie dei campioni la barbottina contenente TiO_2 , infatti, un numero maggiore di particelle di TiO_2 e, come conseguenza, di siti fotocataliticamente attivi, è presente sulla superficie dei campioni, favorendo così l'ossidazione del colorante organico utilizzato come modello di inquinante.

Ultimo, ma non per ordine di importanza, la dimensione delle particelle del fotocatalizzatore: i campioni cui è stata additivata la polvere di dimensioni nanometriche sono i più fotoattivi, nonostante questa, già alla temperatura di 900 °C, abbia completato la transizione di fase $A \rightarrow R$, ma i cui cristalliti hanno una dimensione media di 54 nm. Quindi, in tale sistema, è lecito affermare che, più che la fase cristallina del TiO_2 , può la dimensione particellare.

Riguardo alla funzionalizzazione con $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$, è giusto suddividere le osservazioni conclusive sulla base a) delle polveri stesse, trattate termicamente coi due cicli termici e b) delle polveri applicate ai campioni ceramici. Quindi:

a) La miscibilità fra i due ossidi, TiO_2 e SiO_2 , è limitata a 0,1 atomi di silicio per unità di formula. Il drogaggio limita la transizione di fase $A \rightarrow R$ in base alla quantità di silice aggiunta, anche se, tendenzialmente, si può dire che le maggiori quantità di anatasio nella miscela si ottengono con maggiori aggiunte di SiO_2 . Di conseguenza, il drogaggio, limita anche la crescita dei cristalliti di anatasio e rutilo, dal momento che la transizione di fase è un processo di nucleazione-crescita. Inoltre, le polveri trattate termicamente con il ciclo rapido hanno un maggior ordine strutturale rispetto a quelle trattate col ciclo di cottura lento. Ossia, i parametri di cella di anatasio e rutilo delle polveri trattate termicamente col ciclo rapido, hanno sempre andamento inversamente proporzionale all'entità del drogaggio ($\text{Si}_{0,1} < \text{Si}_{0,3} < \text{Si}_{0,5}$). Inoltre, il trattamento termico con il ciclo rapido, a differenza che col ciclo termico lento, favorisce la formazione di una soluzione solida rutilo- SiO_2 già alla temperatura di 900 °C.

Per quanto concerne la loro fotoattività, è interessante evidenziare come questa sia indipendente dalla natura del test di fotodegradazione, sia esso in fase liquida o gassosa, essendo gli andamenti della attività fotocatalitica simili. In tal caso, alla temperatura di 900 °C, il campione che presenta migliore fotoattività, è quello cui sono stati aggiunti 0,1 atomi di silicio per unità di formula, ossia, la polvere ove la miscibilità fra le due fasi è totale. Aumentando il drogaggio, a parità di temperatura, diminuisce la fotoattività delle polveri, la quale, diminuisce anche con la temperatura. Il rutilo stesso (campione di riferimento D , con $x = 0$ apuf, ove l'anatasio presente ha completato la trasformazione di fase, a 900 °C), essendo un semiconduttore, possiede una sua, seppur debole, fotoattività. Anche nei risultati di fotoattività, è riscontrabile il medesimo ordine che si osserva con le polveri trattate termicamente con il ciclo rapido: l'attività fotocatalitica di tali campioni diminuisce con l'aumentare dell'entità del drogaggio, secondo il seguente andamento: $\text{Si}_{0,1} < \text{Si}_{0,3} < \text{Si}_{0,5} < D$. Tali risultati sono stati spiegati grazie alle informazioni ottenute tramite analisi XPS dei campioni D e $\text{Si}_{0,1}$: nel guscio superficiale del campione $\text{Si}_{0,1}$ è presente tanto Ti quanto Si, dato confermato peraltro, da indagine microstrutturale tramite TEM, che ha permesso di determinare che le particelle di TiO_2 sono circondate da silice amorfa. Si è quindi concluso che il SiO_2 amorfo agisce da dominio adsorbente, mentre il TiO_2 da fotocatalizzatore. Inoltre, le ridotte dimensioni delle particelle e, di conseguenza, l'elevata superficie specifica, aiutano l'attività fotocatalitica. È da considerare, infine, come la plausibile presenza di legami Ti–O–Si all'interfaccia $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, i quali, possedendo elevata acidità di Brønsted, potenziano l'attività fotocatalitica.

A 1000 °C, diminuisce l'attività fotocatalitica di tutti i campioni. Ciò è spiegato dalla maggiore dimensione dei cristalliti e la minore superficie specifica di tali campioni. Oltre a ciò, nei campioni $\text{Si}_{0,3}$ e $\text{Si}_{0,5}$ vi è un eccesso di fase amorfa e ciò, a 1000 °C, sommato alla maggiore dimensione dei cristalliti e la minore superficie specifica, può danneggiare l'attività fotocatalitica di tali campioni.

b) L'attività fotocatalitica dei campioni ceramici cui è stato applicato lo strato superficiale arricchito in biossido di titanio drogato con silice, è

decisamente minore rispetto ai corrispettivi campioni cui è stato applicato uno strato superficiale contenente biossido di titanio non drogato. Tutto ciò è dovuto, in primo luogo, al doppio trattamento termico subito dalle polveri, prima a 900 °C, affinché si crei la soluzione solida, poi a 900 e 1000 °C, sul supporto ceramico: maggior rapporto rutilo/anatasio ed eccessivo ingrossamento delle particelle di titania. Oltre a ciò, nei campioni sinterizzati a 900 °C, si forma superficialmente calcite che ostacola ulteriormente la fotoattività. La formazione di calcite non è stata osservata sui campioni ove è stato applicato biossido di titanio non drogato. Si è pertanto formulata tale ipotesi riguardo alla sua formazione: essendo il biossido di titanio drogato con silice circondato da quest'ultima, questa si comporterebbe da barriera nei confronti della reazione che avverrebbe fra CaO e TiO_2 a formare CaTiO_3 (perovskite). La perovskite, è stata infatti identificata, tramite diffrazione dei raggi X, sulla superficie dei campioni cui è stato applicato biossido di titanio, ma non su quella dei campioni cui è stato applicato biossido di titanio drogato. Il CaO in eccesso, reagirebbe di preferenza, quindi, con CO_2 , atmosferica o derivante dalla mineralizzazione del colorante utilizzato nelle prove di fotocatalisi, a formare CaCO_3 che inficia la ripetibilità della prova.

A 1000 °C, nessuno dei campioni si comporta da fotocatalizzatore e l'assenza di fotoattività, non essendo presente calcite, è essenzialmente dovuta all'eccessivo ingrossamento delle particelle di titania.

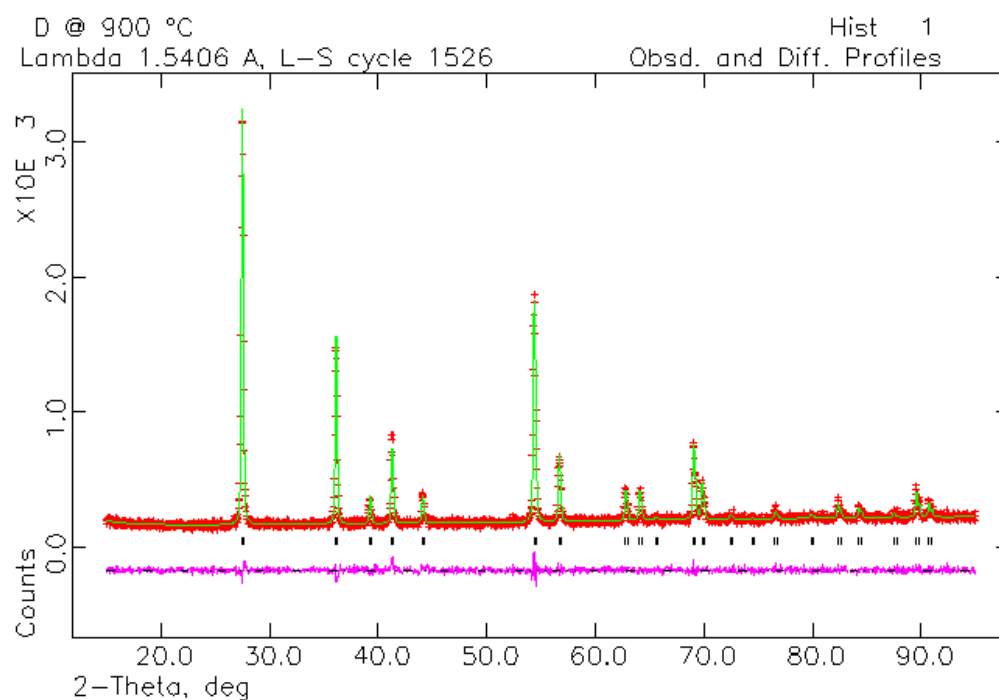
Quindi, in estrema sintesi, nel sistema da noi considerato e coi metodi di applicazione della titania adoperati, la fotoattività è principalmente condizionata, non dalla fase cristallina del biossido di titanio, ma dalle dimensioni dei suoi cristalliti: oltre un certo limite dimensionale, ossia, i campioni preparati non riescono a comportarsi da fotocatalizzatori.

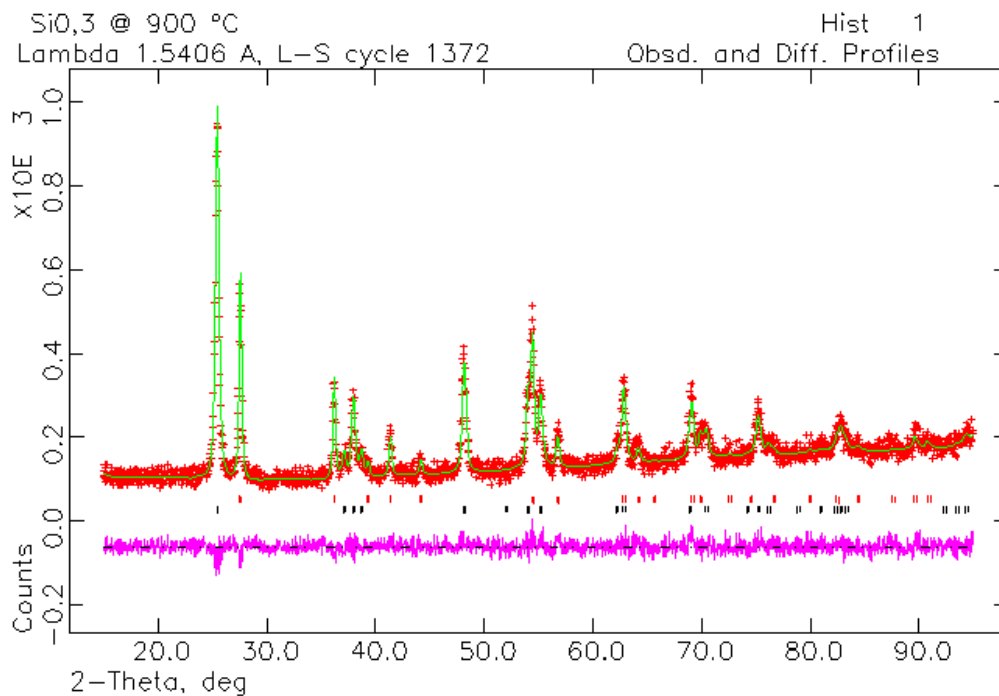
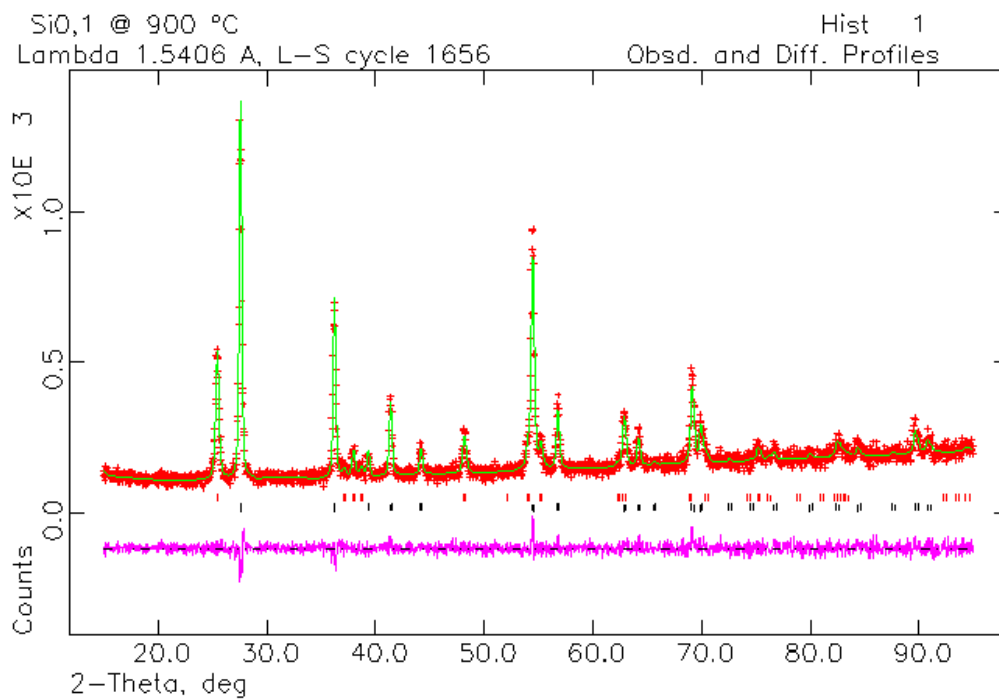
APPENDICE

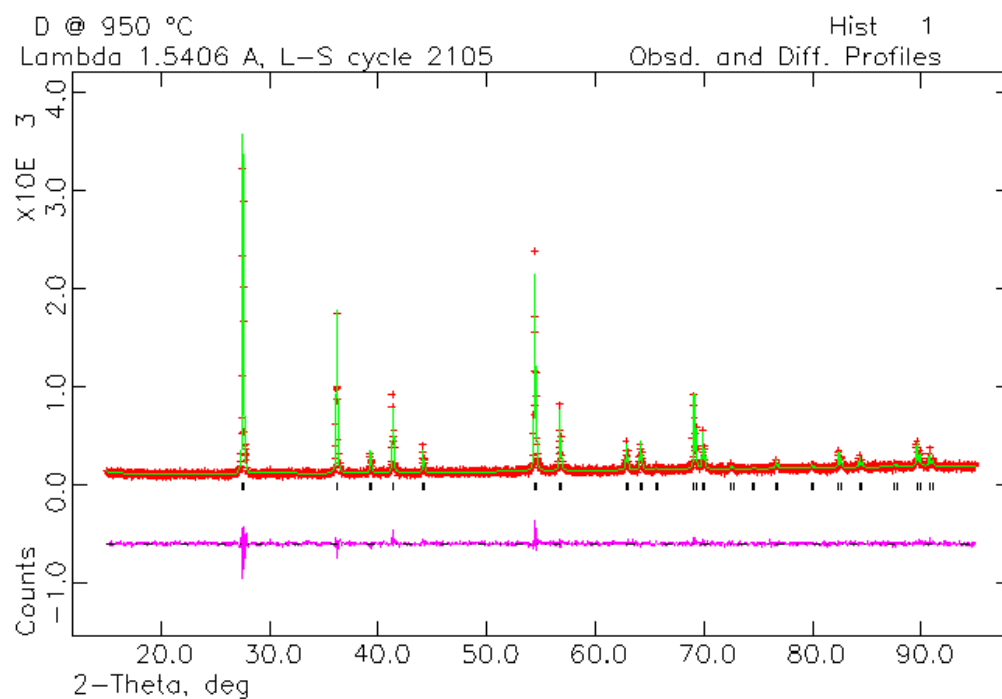
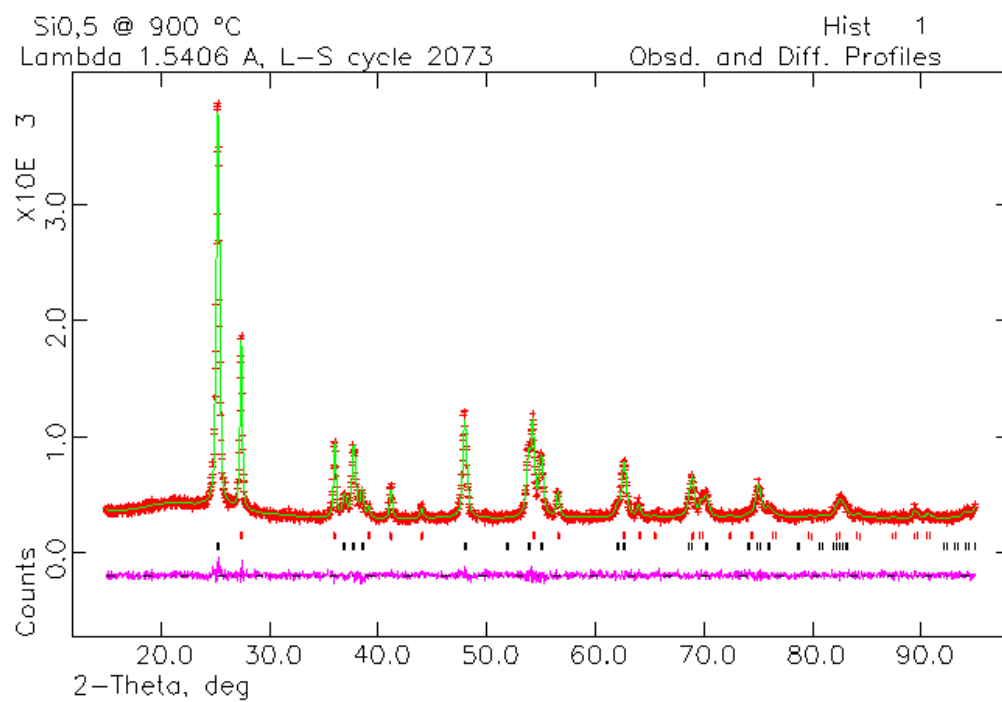
Sono di seguito riportati i profili di diffrazione dei raffinamenti strutturali, effettuati con metodo Rietveld tramite il software GSAS-EXPGUI, delle polveri di TiO_2 drogato con SiO_2 , aventi stechiometria $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$, dove $x = 0, 0,1, 0,3$ e $0,5$ apuf.

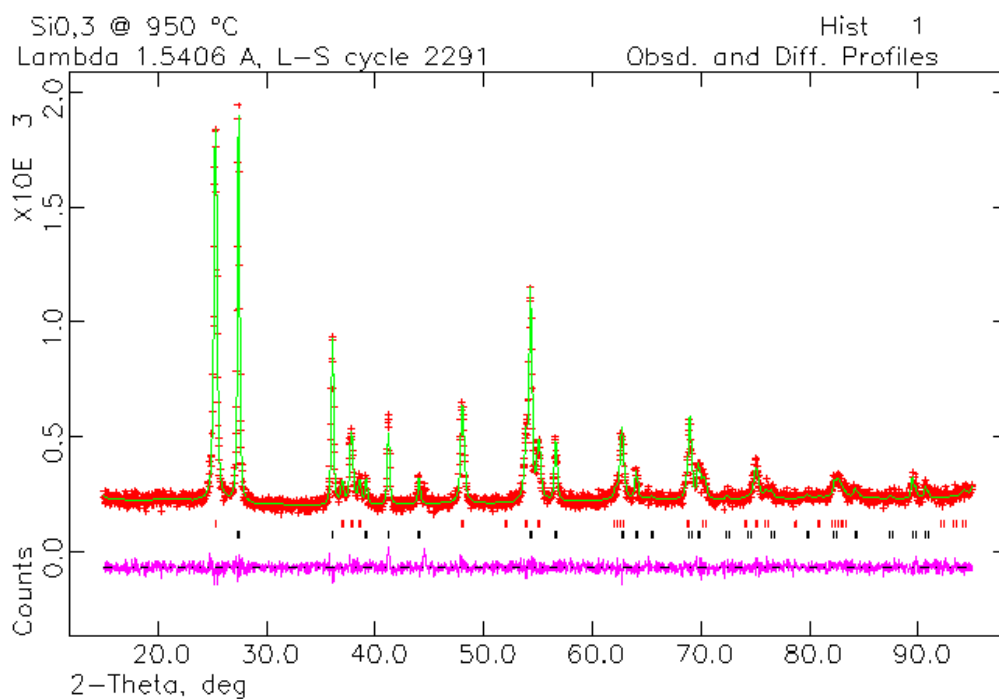
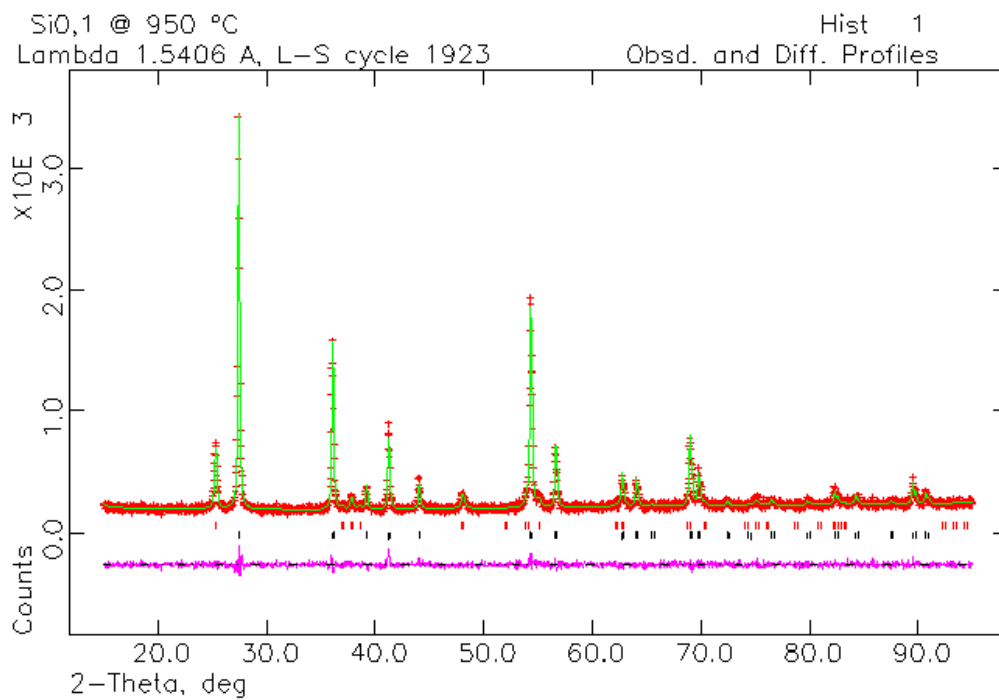
La linea continua rappresenta il pattern di diffrazione calcolato, le croci in rosso, il pattern di diffrazione calcolato. La curva plottata in basso è la curva della differenza fra il profilo osservato e quello calcolato. Le piccole barre verticali indicano la posizione dei riflessi di rutilo e, ove presente, anatasio.

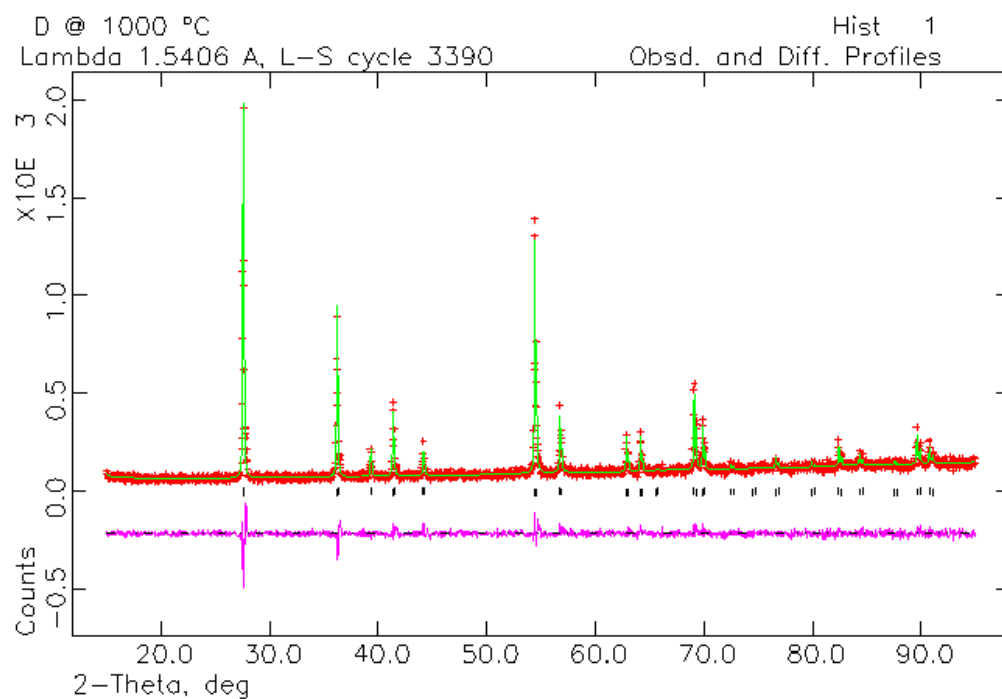
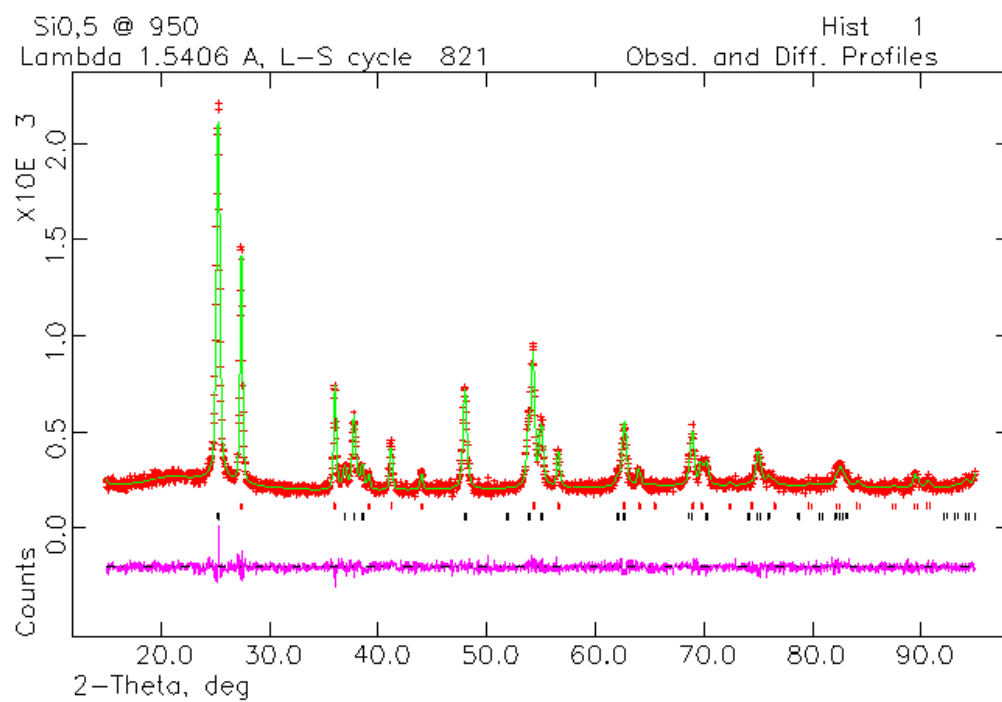
a) Ciclo lento

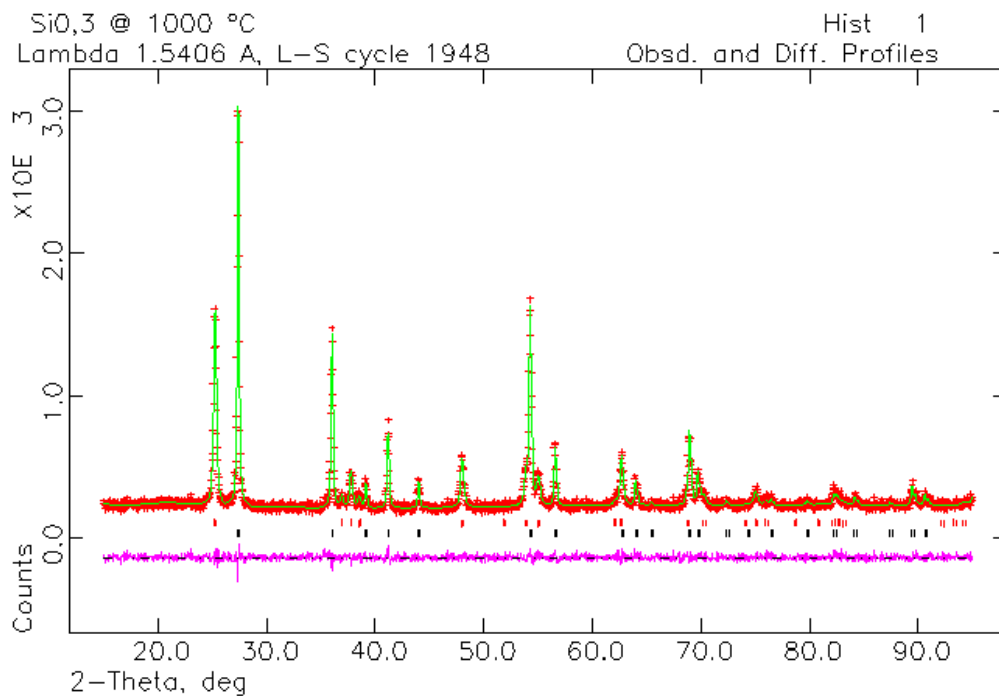
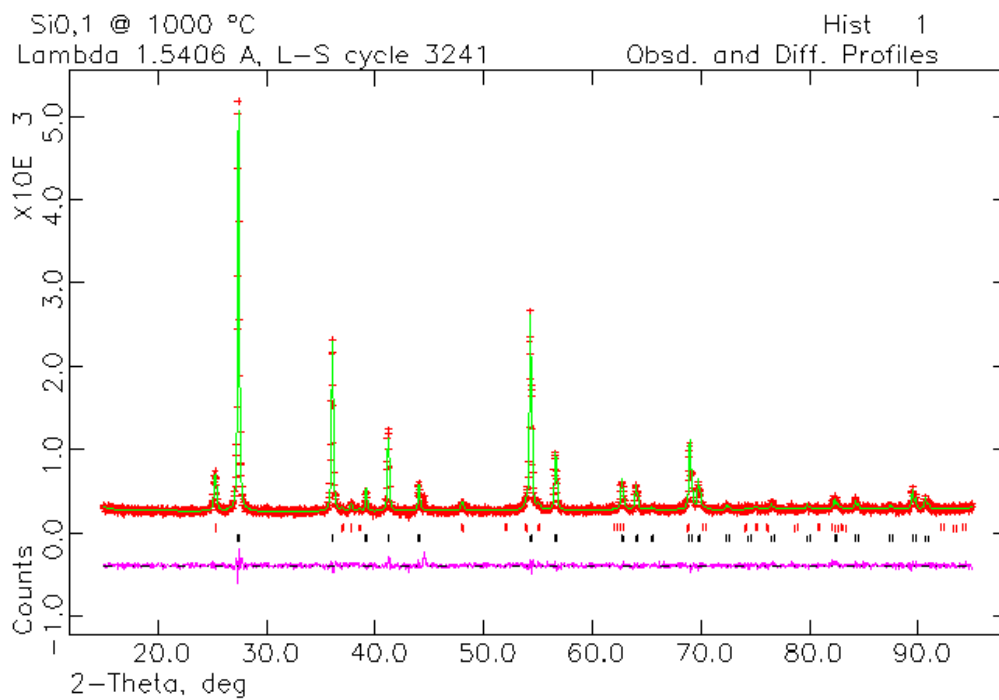


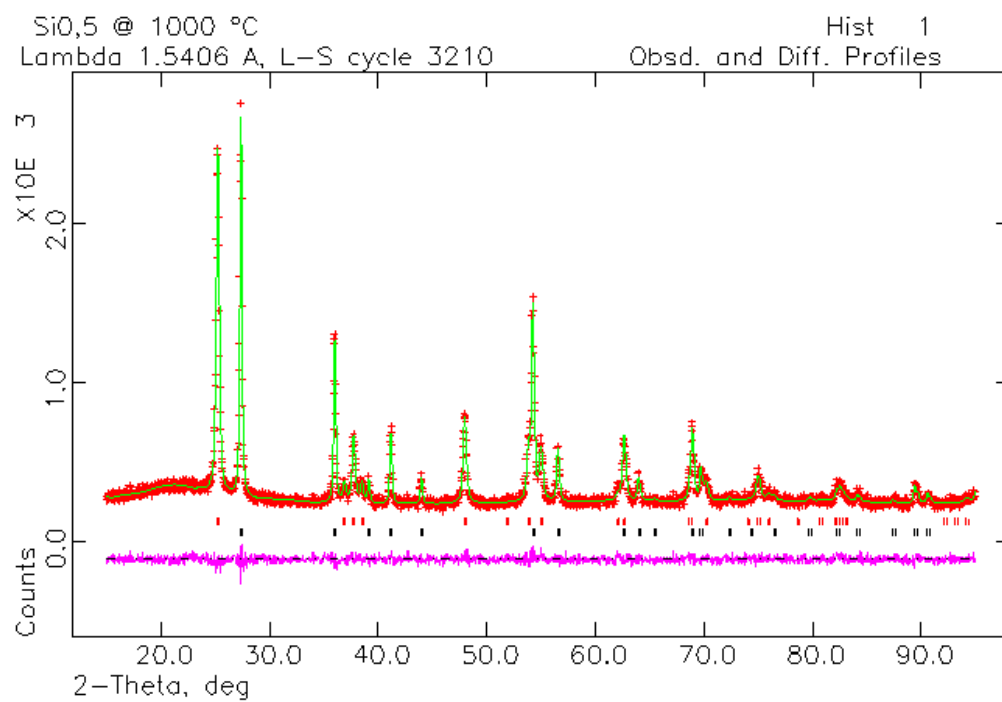
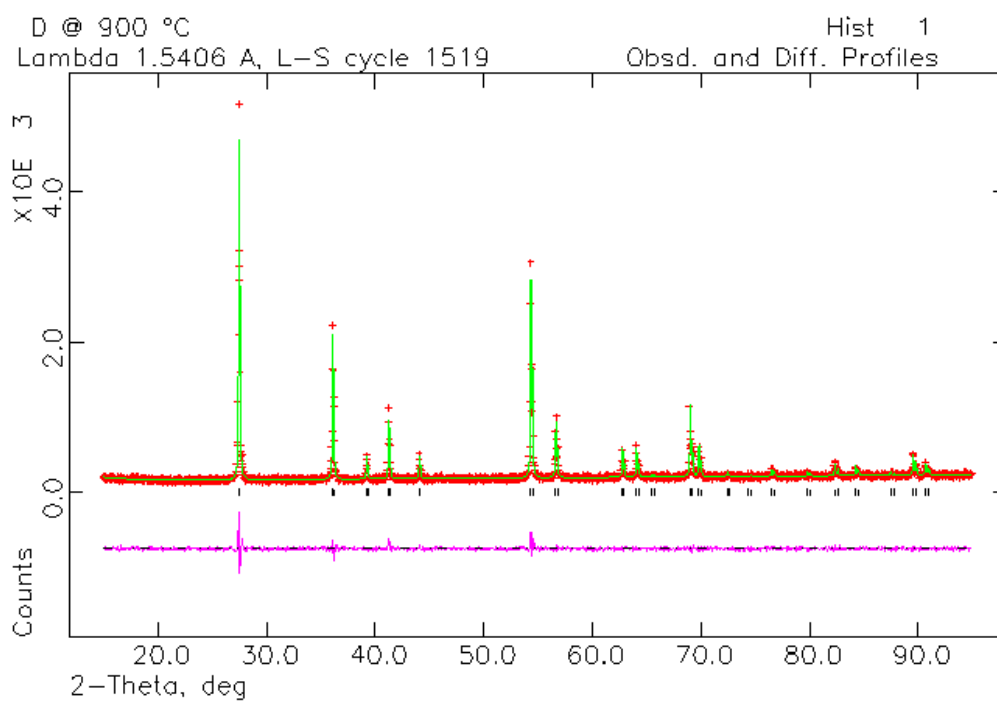


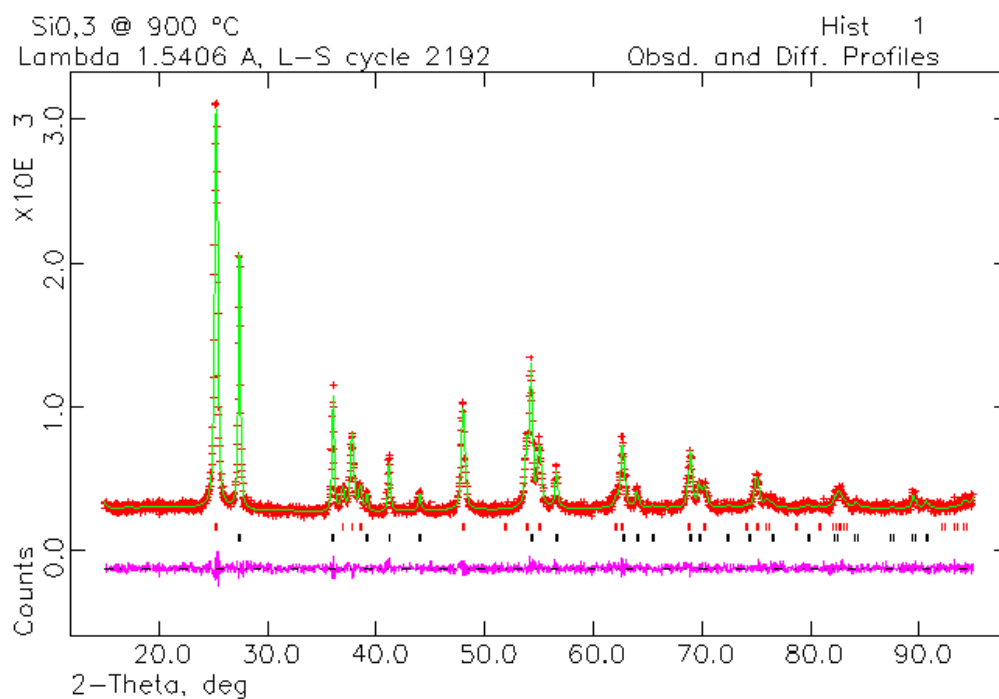
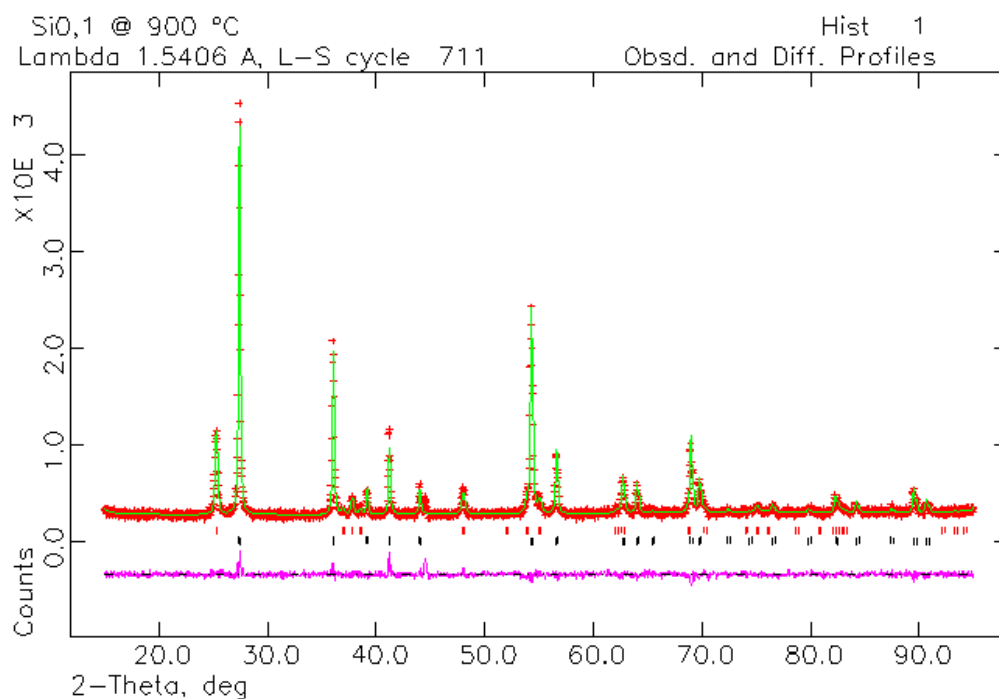


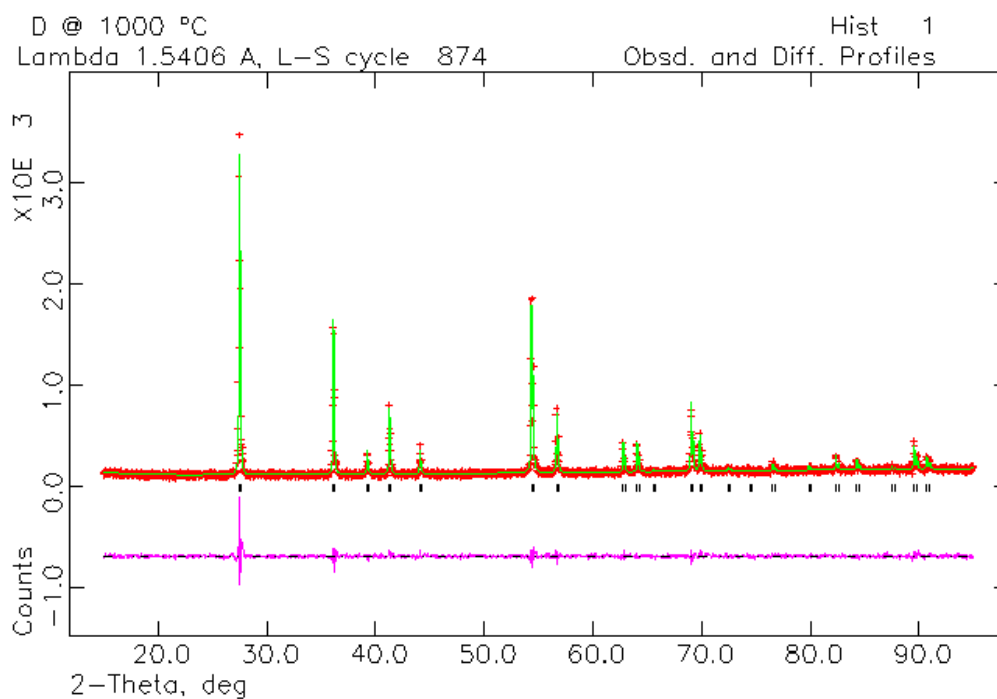
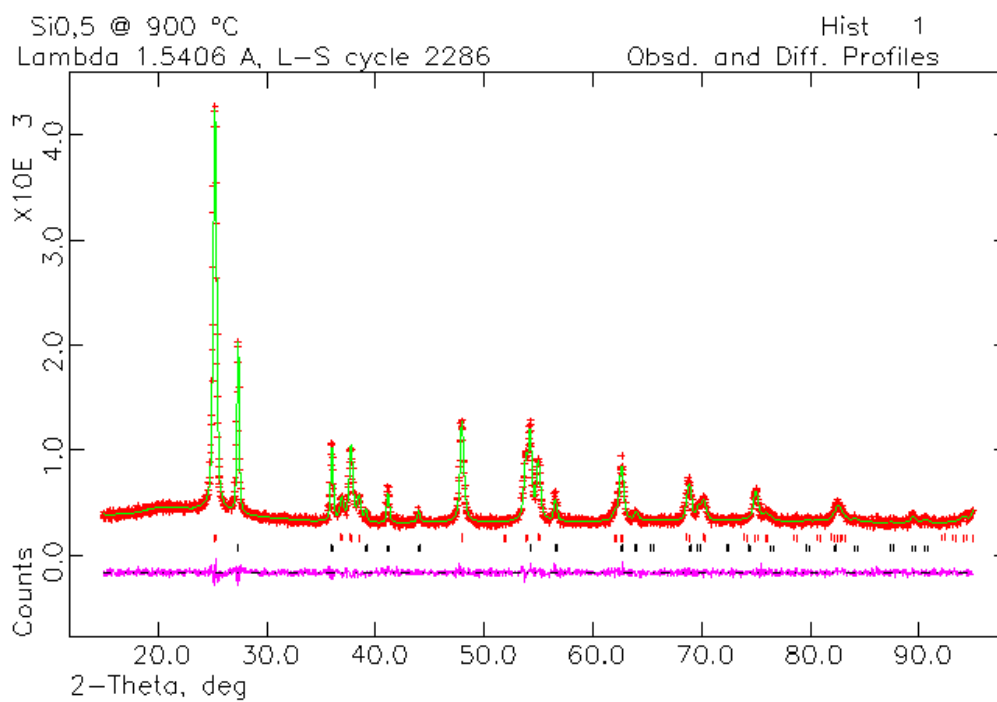


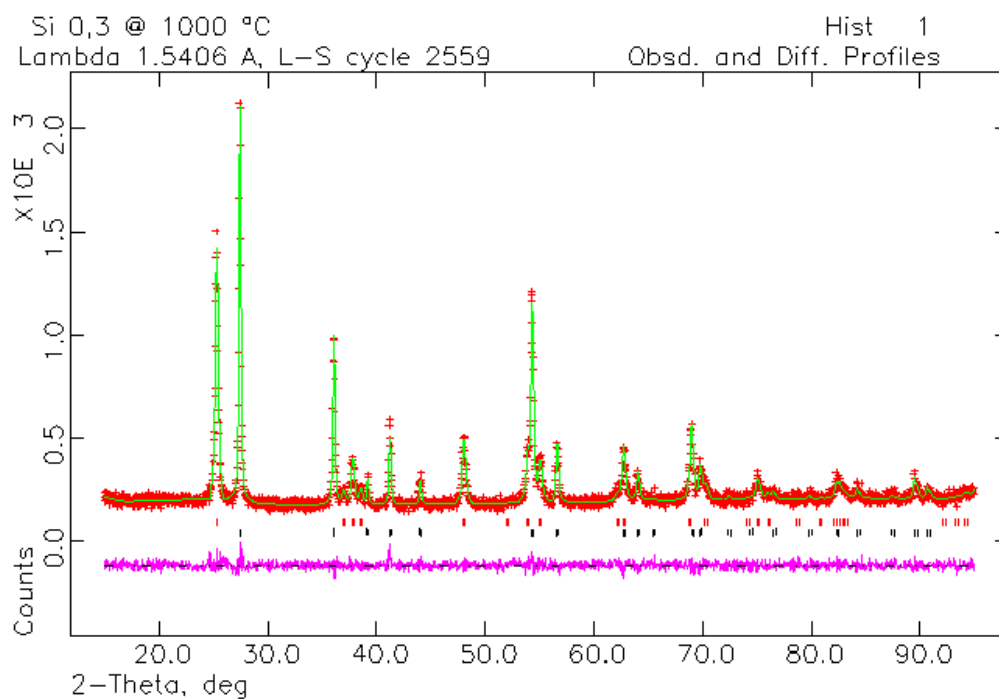
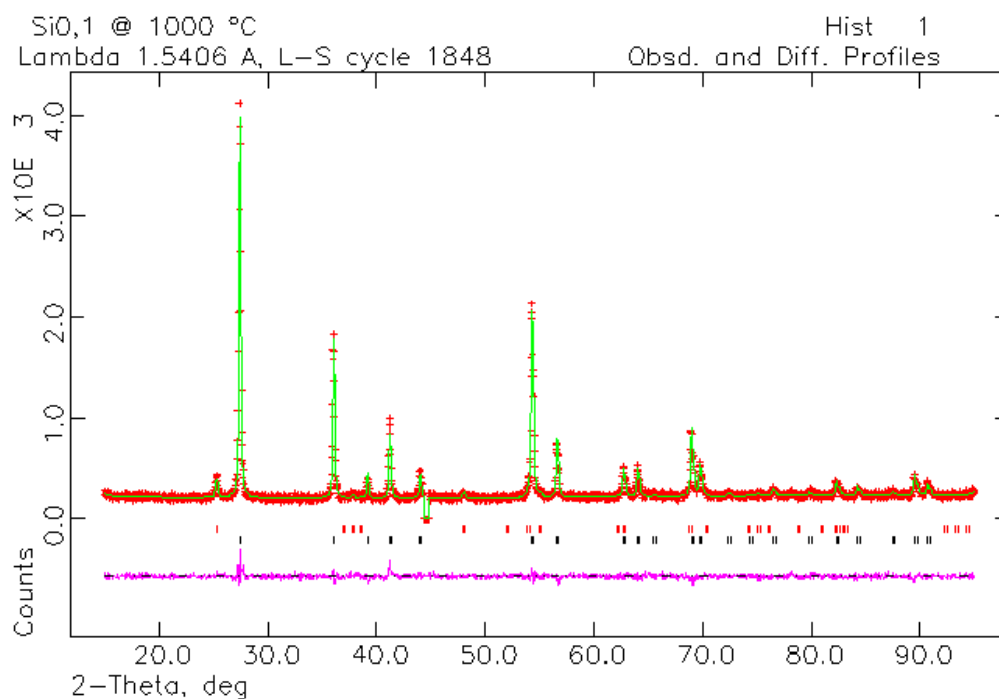


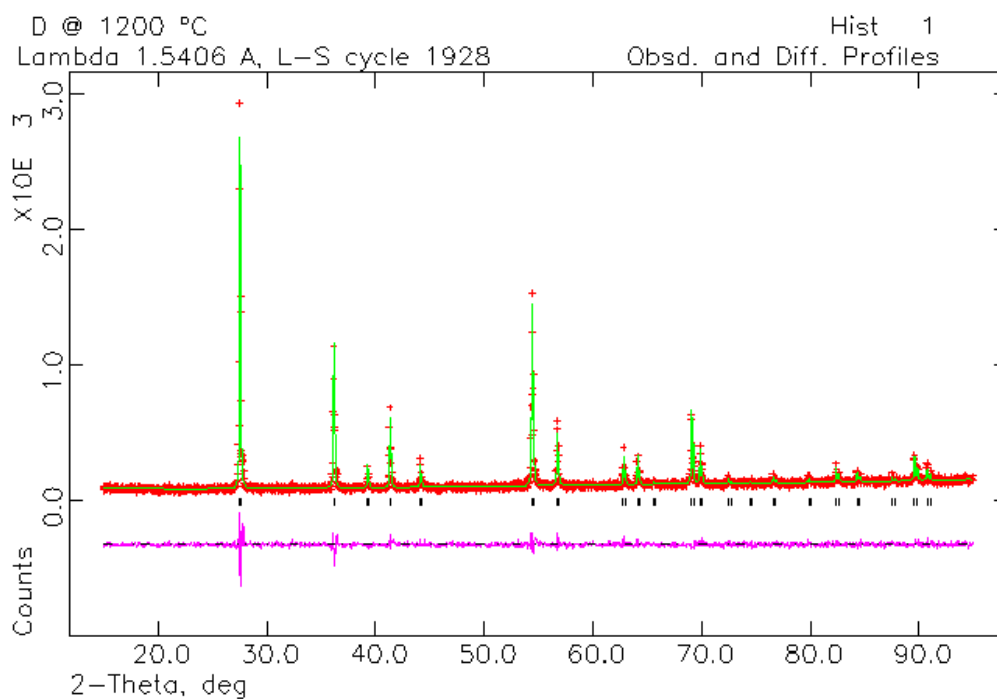
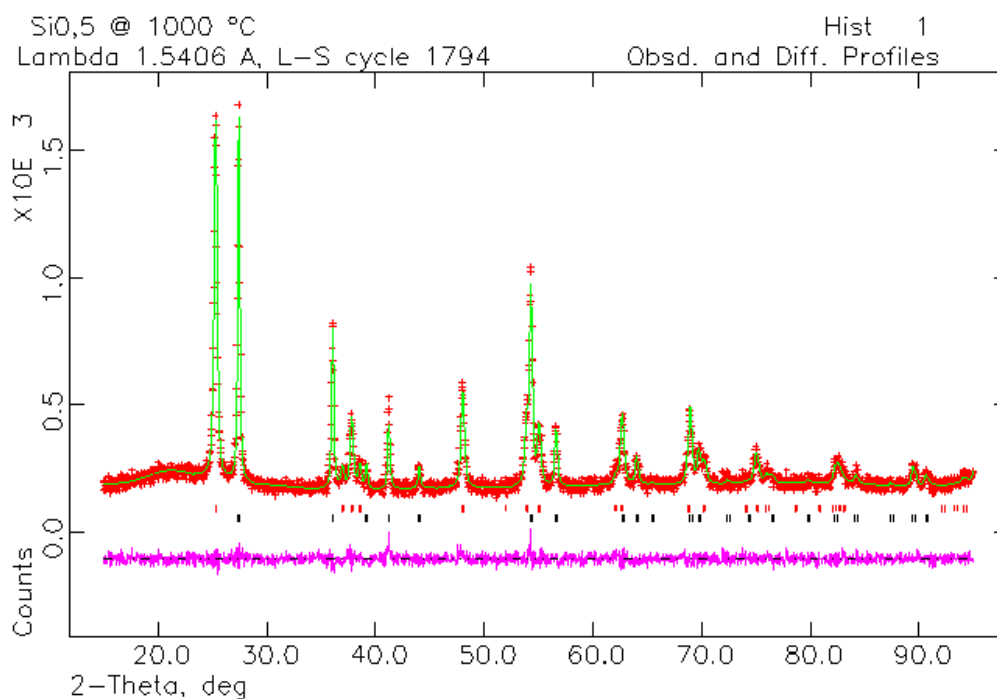


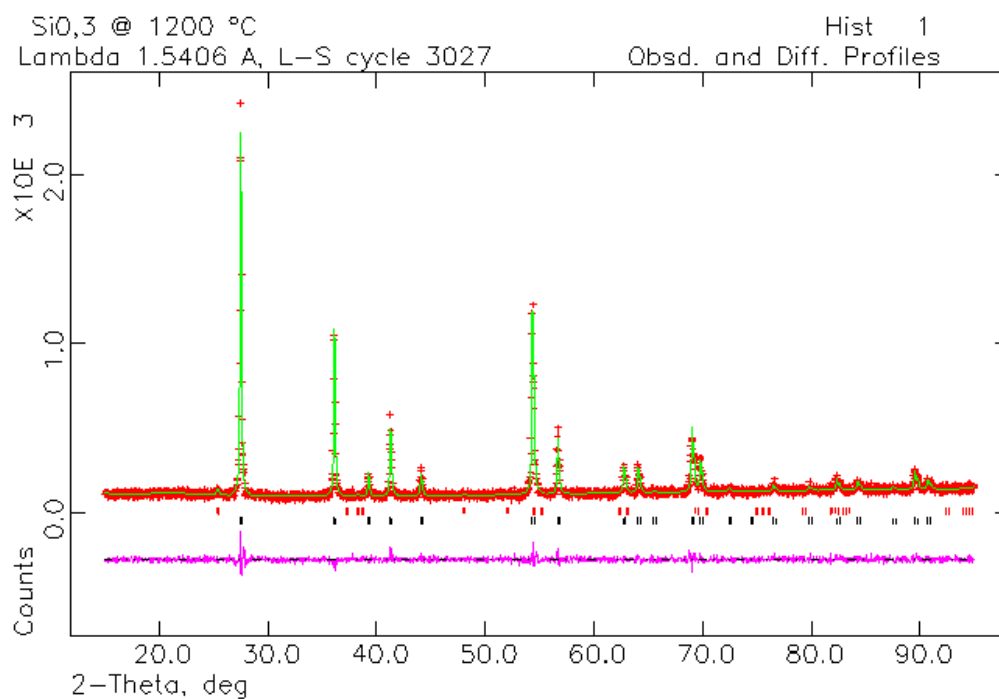
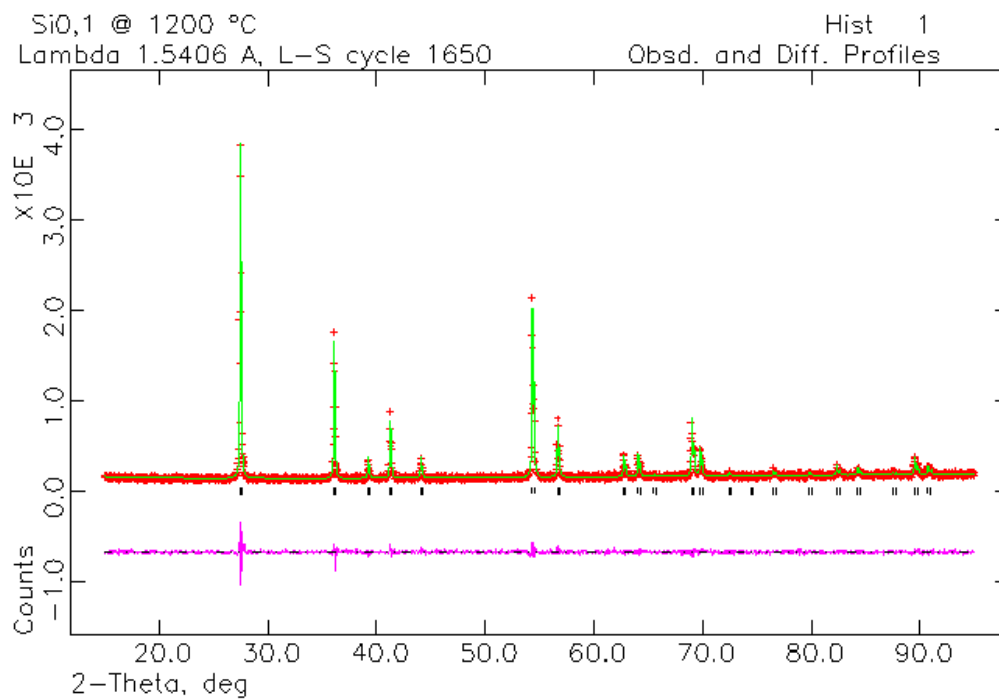
b) Ciclo rapido

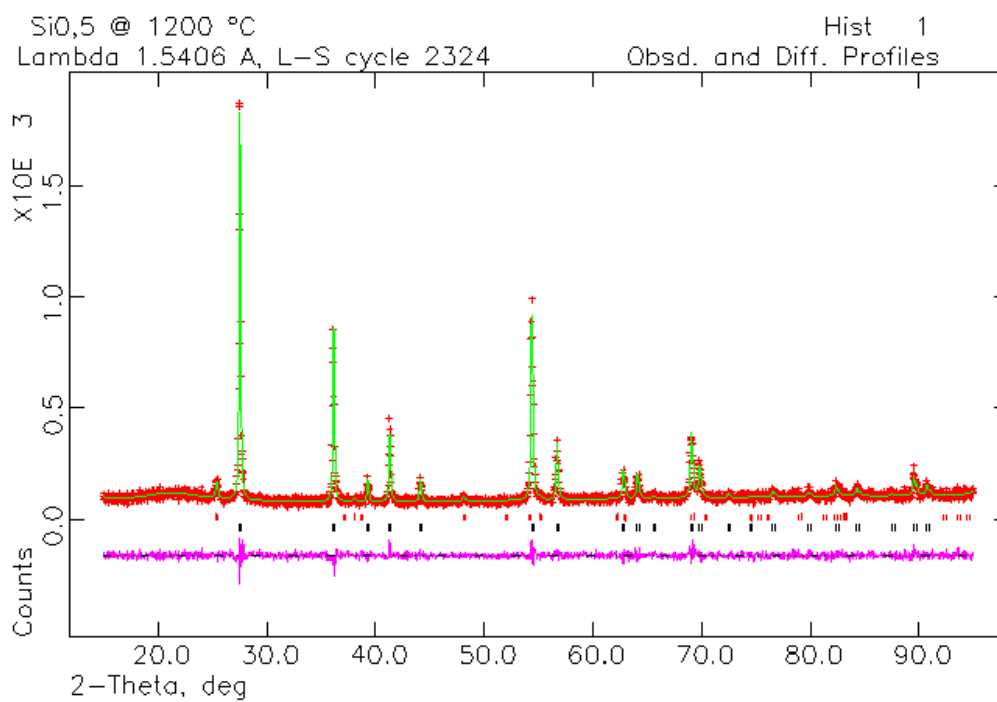












Brise marine

*La chair est triste, hélas! et j'ai lu tout les livres.
Fuir! là-bas fuir! Je sens que des oiseaux sont ivres
D'être parmi l'écume inconnue et les cieux!
Rien, ni les vieux jardins reflétés par les yeux
Ne retiendra ce cœur qui dans le mer se trempe
O nuits! Ni la clarté déserte de ma lampe
Sur le vide papier que la blancheur défend
Et ni la jeune femme allaitant son enfant.
Je partirai! Steamer balançant ta mâture,
Lève l'ancre pour une exotique nature!

Un Ennui, désolé par les cruels espoirs,
Croit encore à l'adieu suprême des mouchoirs!
Et, peut-être, les mâts invitant les orages
Sont-ils de ceux qu'un vent penche sur les naufrages
Perdus, sans mâts, sans mâts, ni fertiles îlots...
Mais, ô mon cœur, entends le chant des matelots!*

STÉPHANE MALLARMÉ

Μῆνιν ἄειδε, θεά, Πηληϊάδεω Ἀχιλῆος

